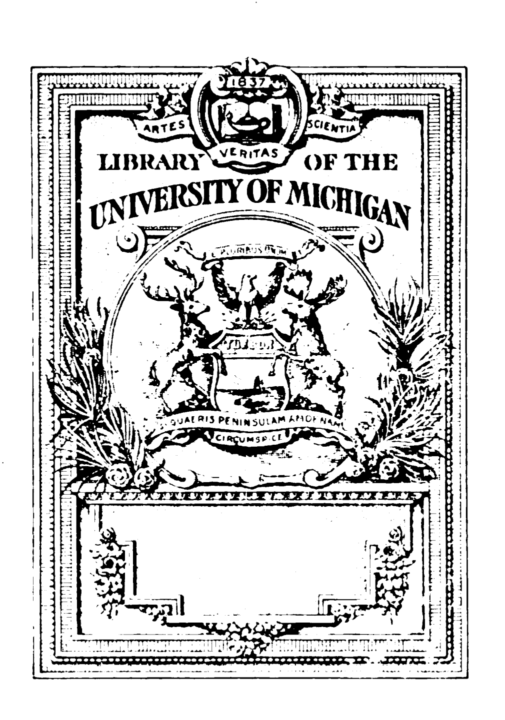
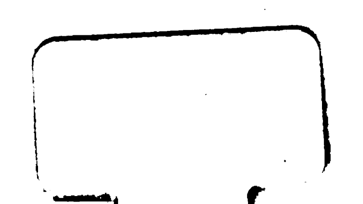


Annalen der Physik

Deutsche Physikalische Gesellschaft (1899-1945), Wiley InterScience (Online service)


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND XLIV.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XLIV.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT ACHTZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

NEBST SECHS FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1891.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt.

Neue Folge. Band XLIV.

Neuntes Heft.

Geschlossen am 30. Juli 1891.

Zehntes Heft.

Geschlossen am 15. September 1891.

Elftes Heft.

Zwölftes Heft.

Geschlossen am 15. November 1891.

Nachweis zu den Figurentafeln.



H. v. Helmholtz.

Druck v. F.A. Brockhaus Leipzig

ALS

HULDIGUNG

ZUM

SIEBENZIGSTEN GEBURTSTAGE

DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

31. AUGUST 1891

BEIGEGEBEN

VON DER

VERLAGSBUCHHANDLUNG

JOHANN AMBROSIUS BARTH

IN LEIPZIG

INHABER: ARTHUR MEINER

1891. ANNALEN № 9.

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLIV.

I. *Ueber die Compressibilität von Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aethyläther und einigen Alkohole;* *von W. C. Röntgen.*

(Hierzu Taf. I Fig. 1—2.)

Die folgende Abhandlung enthält die Resultate von Versuchen, welche ich in den Jahren 1888 und 1889 im hiesigen physikalischen Institut angestellt habe. Zwischen ihr und der gemeinschaftlich mit Hrn. Zehnder veröffentlichten Arbeit: „Ueber den Einfluss des Druckes auf die Brechungsexponenten von Schwefelkohlenstoff etc.“ (Vgl. p. 24) besteht ein leicht erkennbarer Zusammenhang; beide Untersuchungen wurden gleichzeitig und mit denselben Flüssigkeiten ausgeführt.

Die zur Bestimmung der Compressibilität angewandte Methode, sowie die benutzten Apparate sind ausführlich in früheren Abhandlungen beschrieben[1]; ich kann mich deshalb auf die Mittheilung der inzwischen vorgenommenen Aenderungen beschränken.

Wegen der bedeutend grösseren Compressibilität der jetzt untersuchten Flüssigkeiten musste die Calibrirung der Capillare des Piëzometers I auf eine grössere Strecke ausgedehnt werden. Hr. Dr. Schneider hatte die Güte, in den Weihnachtsferien 1888 von Mainz hierher zu kommen und die Calibrirung auszuführen: für diese Förderung der Arbeit sage ich dem genannten Herrn meinen besten Dank.

1) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **29.** p. 165. 1886; **31.** p. 1000. 1887: **33.** p. 644. 1888; **34.** p. 531. 1888.

Für die Capillare des Piëzometers I ergibt sich unter Annahme des Normalquerschnittes jener Capillare zu 0,003 555 qcm folgende

Correctionstabelle.

Theilstriche	Correction	Theilstriche	Correction
0	+0,279	15	+0,023
1	+0,258	16	+0,012
2	+0,227	17	+0,007
3	+0,207	18	±0,000
4	+0,188	19	−0,003
5	+0,169	20	−0,009
6	+0,150	21	−0,012
7	+0,136	22	−0,014
8	+0,118	23	−0,013
9	+0,103	24	−0,014
10	+0,090	25	−0,010
11	+0,074	26	−0,011
12	+0,063	27	−0,005
13	+0,048	28	±0,000
14	+0,035		

Die Correctionen für die zwischenliegenden Millimeterstriche wurden durch lineare Interpolation erhalten. Die Correctionstabelle für die Capillare von Piëzometer II findet man Wied. Ann. **29**. p. 174. 1886.

Das Piëzometer II war bei den im Folgenden beschriebenen Versuchen stets mit Wasser gefüllt und Piëzometer I diente zur Aufnahme der anderen Flüssigkeiten.

Zum Dichten der Piëzometer wurde, wo es anging z. B. bei Wasser und Amylalkohol, wie früher, Hahnfett verwendet; bei den übrigen Flüssigkeiten eine sehr verdünnte Gummilösung. Da immer nur Spuren dieser Dichtungsmittel genommen wurden, ist eine merkliche Verunreinigung der betreffenden Flüssigkeiten nicht zu befürchten.

Durch Vorveruche belehrt habe ich als erreichbares Ziel für die Genauigkeit der Resultate der neuen Compressibilitätsversuche den Werth 0,5 Proc. des Endresultates festgesetzt. Dieses Ziel dürfte wohl immer erreicht sein, und es ist sogar sehr wahrscheinlich, dass die Fehler einzelner Resultate noch kleiner sind.

Dass ich mir dieses Ziel nicht weiter gesteckt habe, ist hauptsächlich einer Fehlerquelle zuzuschreiben, die bei den

früheren Versuchen mit verdünnten Lösungen keine so grosse Rolle spielte, wohl aber bei der Bestimmung der scheinbaren Compressibilität des Wassers und ebenso bei den folgenden Versuchen. Ich meine die Erscheinung, dass beim Comprimiren der Flüssigkeiten an der Wand der Capillare des Piëzometers eine Schicht hängen bleibt, um deren Volumen die durch Compression erzeugte Volumenverminderung der Flüssigkeit zu gross erscheint. Der Betrag dieses Fehlers ist nicht leicht genau festzustellen, namentlich bei den Flüssigkeiten, die zu der vorliegenden Arbeit benutzt wurden.

Auf folgendem Wege habe ich die Grösse dieses Fehlers zu bestimmen versucht. Von einem der beiden Piëzometer wurde die Capillare abgenommen und nach sorgfältiger Reinigung in umgekehrter Stellung vertical aufgestellt, sodass das umgebogene Ende sich unten befand. In den kürzeren der beiden Schenkel der Capillare brachte ich einen Tropfen der betreffenden Flüssigkeit; daraus bildete sich in dem gebogenen Theil ein zusammenhängender Faden. Nach Verlauf von einer Viertelstunde wurde die Länge dieses Fadens oder vielmehr die Lage der Enden des Fadens an einem hintergestellten Maassstab mit Hülfe eines Fernrohrs beobachtet, und nun der Flüssigkeitsfaden durch Saugen um eine bestimmte Anzahl Theilstriche des Maassstabes in dem längeren, trockenen Schenkel der Capillare verschoben. Darauf brachte ich den Faden sehr langsam wieder in die Anfangslage zurück und beobachtete nach einer Viertelstunde, um wie viel derselbe infolge der Benetzung der Röhrenwand kürzer geworden war. In dieser Weise erhielt ich für die Verkürzung des Fadens pro Centimeter Verschiebung folgende Werthe:

Tabelle I.

Wasser	0,006 cm	n. Propylalkohol	0,014 cm
Schwefelkohlenstoff	0,005 „	Isopropylkohol	0,015 „
Benzol	0,006 „	n. Butylalkohol	0,012 „
Aethyläther	0,009 „	Isobutylalkohol	0,015 „
Methylalkohol	0,010 „	Amylalkohol	0,015 „
Aethylalkohol	0,010 „		

Die obigen Werthe sind Mittelwerthe aus verschiedenen Versuchen, deren Uebereinstimmung unter einander keines-

wegs sehr gut ist; die Zahlen dürfen daher blos zu dem angegebenen Zweck verwendet werden.

Da alle anderen Werthe und Fehler, die bei der Bestimmung der Compressibilität vorkommen, sich genauer als die zuletzt besprochenen bestimmen lassen, so ist es für spätere Versuche angezeigt, weitere Capillaren zu nehmen; ist doch der Einfluss dieses Fehlers auf das Resultat der Weite der Capillare umgekehrt proportional.

Eine zweite Correction muss an den direct abgelesenen Werthen der durch die Compression erzeugten Volumenänderungen angebracht werden infolge der durch die Druckänderungen verursachten Temperaturänderungen. Zwar wurde wieder wie früher nach jeder Compression resp. Dilatation eine Viertelstunde gewartet, bevor die betreffende Ablesung gemacht wurde, sodass der grössere Theil der entstandenen Temperaturdifferenzen ausgeglichen werden konnte; allein dieses Verfahren, welches bei den früheren Versuchen zur Eliminirung des Fehlers genügte, reichte jetzt nicht mehr aus, da die untersuchten Flüssigkeiten einen viel grösseren thermischen Ausdehnungscoëfficienten haben als Wasser und Salzlösungen. Ich suchte deshalb die eine Viertelstunde nach erfolgter Druckänderung noch nicht ausgeglichene Temperaturänderung mit Hülfe eines besonderen Schwefelkohlenstoffthermometers direct zu bestimmen.

Dieses Thermometer hat ungefähr dieselben Dimensionen wie die Piëzometer; durch Erwärmen desselben um 1,00° C. steigt der Schwefelkohlenstoff in der Capillare um 270 Scalentheile. Dasselbe ist eingeschlossen in einen nur wenig weiteren, starken Eisencylinder mit aufgesetzter, eingekitteter Glasröhre, welche die Capillare umgibt, um den Stand des Thermometers ablesen zu können. Der zwischen dem Eisencylinder und der Thermometerbirne vorhandene Raum ist mit Quecksilber ausgefüllt. Das in dieser Weise gegen äusseren Druck geschützte Thermometer wurde an die Stelle der Piëzometer in das Compressionsgefäss gebracht, sodass der Eisencylinder ganz in dem Quecksilber des Compressionsgefässes untergetaucht war.

Bei allen Compressionsversuchen, aber namentlich bei diesen Versuchen über die Compressionswärme, war es durch-

aus nöthig, dass die Temperatur des Bades, in welchem der Compressionscylinder stand, sich während längerer Zeit nur wenig und ausserdem sehr gleichmässig änderte. Leicht war dies nicht zu erreichen trotz der grossen Menge Wasser, welche das Bad enthielt; viele Vorversuche mussten angestellt werden, bis ich die genügende Erfahrung gewonnen hatte, um durch Reguliren von Gasflammen, die in dem ziemlich grossen Beobachtungsraum brannten, sowie der Ventilationsklappen eine regelmässige, langsame Temperaturänderung des Bades herzustellen. Dass mir dies in genügender Weise gelungen ist, zeigen die unten mitgetheilten Beobachtungen.

Der Versuch wurde nun in folgender Weise ausgeführt. Hatte sich durch fortgesetzte Beobachtung des CS_2-Thermometers ergeben, dass die Temperatur sich regelmässig änderte, so wurde auf ca. 8 Atmosphären comprimirt und der Stand des Thermometers fortwährend mit einem Fernrohr bestimmt; nach einiger Zeit, etwa 30 Minuten, wurde die Compression aufgehoben und von nun an während einer Stunde und länger wieder das Thermometer beobachtet. Stellte sich heraus, dass der Temperaturverlauf jetzt derselbe war, wie vor der Compression, so konnte ich annehmen, dass auch in der Zwischenzeit die Badtemperatur sich in derselben Weise geändert hatte, und der Versuch galt als brauchbar. Im anderen Fall musste er verworfen werden.

Von zwei Versuchen möchte ich die Resultate mittheilen, indem ich mich darauf beschränke, nur diejenigen Werthe anzugeben, welche für die vorliegende Frage von Interesse sind. In der ersten Columne der Tabelle (p. 6) sind die Zeiten angegeben, zu welchen die in der zweiten Columne verzeichneten Theilstriche von dem Schwefelkohlenstoff in der Capillare des Thermometers erreicht wurden.

In Fig. 1 und 2 Taf. I sind diese Beobachtungen graphisch dargestellt, indem die Zeiten als Abscissen und die Theilstriche der Thermometerscala als Ordinaten gewählt wurden. Aus diesen Zeichnungen erkennt man am besten, dass eine Viertelstunde nach der Compression die durch diese erzeugte Temperaturdifferenz noch nicht vollständig ausgeglichen war.

Tabelle II.

Erster Versuch bei steigender Temperatur.

4 h	53 m	30 s	26
	59	45	27
5	6	20	28
	11	30	29

Comprimirt auf ca. 8 Atm.

5	12	30	30
	18	30	31
	23	45	32
	30	30	33
	37	15	34
	43	10	35

Der Druck wurde aufgehoben; der CS_2 ging um 0,9 Th. zurück und stieg dann wieder.

5	49	30	35
	54	0	36
6	0	0	37
	6	15	38
	12	45	39
	19	30	40

Zweiter Versuch bei abnehmender Temperatur.

5 h	26 m	0 s	18
	32	0	17

Auf ca. 8 Atm. comprimirt.

5	33	0	18

Der CS_2 stieg noch um 0,2 Th. um dann zu fallen.

5	35	30	18
	39	30	17
	44	15	16
	49	30	15
	54	30	14
	59	0	13

Der Druck wurde aufgehoben.

5	59	50	12
6	2	50	11
	10	0	10
	16	0	9
	21	10	8
	27	10	7
	32	10	6
	37	35	5

Um die Versuche richtig interpretiren zu können, ist es nöthig, dass man sich von den sich abspielenden Vorgängen eine genaue Vorstellung verschafft. Nehmen wir dazu einmal an, dass die Temperatur des Bades während der ganzen Versuchsdauer absolut constant bleibt, und dass das Bad und der Compressionsapparat sammt Inhalt zu Anfang des Versuchs genau gleiche Temperatur haben. Eine Compression hat dann zur Folge, dass die Temperatur im Innern des Druckapparates steigt; die entstandene Temperaturdifferenz wird im ersten Augenblick nach der Compression verhältnissmässig rasch, dann aber immer langsamer und langsamer ausgeglichen werden. Wie die Versuche zeigen, ist eine Viertelstunde nach der Compression die mit dem CS_2-Thermometer gemessene Temperatur im Innern des Compressionscylinders noch merklich höher als die im Bad, und diese Temperaturdifferenz ändert sich in der folgenden Viertelstunde nur noch sehr wenig. Erfolgt nun eine Dilatation, so wird die Temperatur plötzlich unter die Temperatur des Bades sinken; sie steigt dann zuerst wieder rasch, hat aber eine halbe Stunde später den Anfangswerth noch nicht er-

reicht. Die Temperatur im Compressionscylinder ist jetzt um ebenso viel niedriger als die des Bades, als sie vor der Dilatation höher war.

Würde man folglich die Versuche zur Bestimmung der Compressibilität bei absolut constanter Badtemperatur anstellen, so müsste die in den Piëzometern beobachtete Volumenänderung um den doppelten Betrag der Volumenänderung vergrössert werden, welche die nach einer Viertelstunde seit stattgefundener Compression oder Dilatation zurückgebliebene Temperaturdifferenz erzeugt hat.

Die geschilderten Verhältnisse werden sich nun wohl etwas ändern, wenn die Temperatur des Bades nicht constant bleibt, sondern, wie es bei den Versuchen der Fall war, langsam steigt oder fällt; indessen wird man doch die unter diesen Umständen gemachten Beobachtungen in ähnlicher Weise verwerthen dürfen, wie es oben auseinander gesetzt wurde; namentlich da es sich um die Bestimmung eines kleinen Fehlers handelt.

Es ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, dass der Verlauf der Temperatur im Innern des Compressionscylinders ein anderer wäre, wenn der Apparat undicht wäre, oder der Druck infolge von elastischer Nachwirkung noch längere Zeit nach der Compression sich beträchtlich ändern würde. Da ich mich bei den Compressionsversuchen stets davon überzeugte, dass der Apparat dicht war, und da die elastische Nachwirkung infolge der mit eingesperrten Luft den Druck nur sehr wenig beeinflusste, so ist von dieser Seite kein Fehler zu befürchten.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass jedesmal bevor eine Reihe von Versuchen zur Bestimmung der Compressibilität angefangen wurde, der Inhalt des Druckapparates einmal auf ca. 8 Atm. comprimirt wurde.

Aus den oben mitgetheilten und den übrigen Versuchen entnehme ich, dass die als Fehler in Rechnung zu bringende Compressionswärme, gemessen in Theilstrichen des CS_2-Thermometers im Mittel 1,0 Theilstriche beträgt oder in Celsiusgraden 0,0037°. Daraus und aus der bei Gelegenheit der Compressionsversuche gefundenen scheinbaren Ausdehnung der verschiedenen Flüssigkeiten in den Piëzometern be-

rechnete ich die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werthe, wobei vorausgesetzt wurde, dass die Druckänderungen bei allen Flüssigkeiten und bei allen vorkommenden Temperaturen dieselben Temperaturdifferenzen zurückgelassen haben; das ist erlaubt, weil die Piëzometer stets in derselben Flüssigkeit, Quecksilber, untergetaucht waren.

Die in der Tab. III enthaltenen Zahlen geben an, um wie viel die durch einen Druck von circa 8 Atm. in den Piëzometern erzeugten Niveausenkungen vergrössert werden müssen, um den Fehler der Compressionswärme zu eliminiren.

Tabelle III.

Wasser 18°	0,010 cm	Aethylalkohol	0,065 cm
„ circa 4°	0,000 „	n-Propylalkohol	0,060 „
Schwefelkohlenstoff	0,070 „	Isopropylalkohol	0,065 „
Benzol	0,075 „	n-Butylalkohol	0,060 „
Aethyläther	0,080 „	Isobutylalkohol	0,060 „
Methylalkohol	0,070 „	Amylalkohol	0,055 „

Zwei Umstände, welche zu grösseren Fehlern Veranlassung geben könnten, müssen noch besprochen werden. Ueber den Flüssigkeiten in den Piëzometern befindet sich Luft, welche auch mit dem Wasser des Compressionscylinders in Berührung ist. Man könnte nun erstens vermuthen, dass das Volumen derjenigen Flüssigkeiten, welche begierig Wasser aufnehmen, durch Wasseraufnahme fortwährend wächst. Diese Frage ist schon früher bei Gelegenheit der Versuche mit concentrirter Schwefelsäure berührt worden. Die Erfahrung lehrt, dass die Diffusion von Wasserdampf durch die lange, enge Capillare des Piëzometers so langsam vor sich geht, dass eine merkliche Absorption von Wasser selbst nach 36 Stunden nicht erfolgt ist.

Zweitens könnte man der Verwendung von Luft zum Abschliessen der betreffenden Flüssigkeit den Vorwurf machen, dass namentlich bei den sehr flüchtigen Substanzen wie Aethyläther und Schwefelkohlenstoff eine Menge Dampf aus dem abschliessenden Luftraum bei der Compression condensirt wird, welche das Volumen der Flüssigkeit vermehren und dadurch die Compressibilität zu klein erscheinen lassen würde. Die Rechnung ergibt in der That, dass wenigstens bei den beiden genannten Flüssigkeiten diese condensirte Dampfmenge einen Fehler von ziemlich beträchtlicher Grösse er-

zeugen könnte; freilich vorausgesetzt, dass der ganze Luftraum im Piëzometer und in der Gabel mit den betreffenden Dämpfen gesättigt ist, und dass aller in der Capillare condensirte Dampf sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit in der Capillare ansammelt. Ich habe deshalb Versuche mit einer Capillare, die in ihrem unten verschlossenen Theil ein wenig von der genannten Flüssigkeit enthielt, und welche an die Stelle des einen Piëzometers in den Compressionscylinder eingesetzt wurde, angestellt; fand aber, dass die durch Compression condensirte Dampfmenge keinen merklichen Einfluss auf den Stand der Flüssigkeit in der Capillare ausübte. Dieses Resultat findet seine Erklärung darin, dass erstens der Luftraum infolge der durch die lange Capillare sehr gehinderten Diffusion gar nicht vollständig mit dem betreffenden Dampf gesättigt ist und dass zweitens der condensirte Dampf zum grössten Theil an der Capillarwand hängen bleibt.

Eine kurze Rechnung zeigt, dass die übrigen Fehlerquellen[1]) in Anbetracht der jetzt angestrebten Genauigkeitsgrenze unberücksichtigt bleiben können.

Zur Messung und Controlirung der Badtemperatur dienten vier Thermometer; zwei in ganze Grade getheilte waren in verschiedener Höhe in der Luft dicht neben dem Wasserbad aufgehängt; zwei andere in $^1/_{10}{}^0$ getheilte ebenfalls in verschiedener Höhe dicht neben dem Compressionsapparat. In den folgenden Tabellen ist das Mittel aus den Ständen der beiden zuletzt genannten Thermometer angegeben; selbstverständlich waren dieselben vorher mit einem Normalquecksilberthermometer verglichen.

Die Compressibilität aller Flüssigkeiten, mit Ausnahme des Aethyläthers, wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen bestimmt; die eine lag in der Nähe von 18° C. die andere schwankte zwischen 2° und 6°. Da es immer nothwendig war, dass die Luft im ganzen Beobachtungsraum ziemlich dieselbe Temperatur hatte, wie das Bad, und diese Temperatur sich auch während längerer Zeit nicht viel mehr als um ein bis zwei Zehntel ändern durfte, so mussten die Versuche im Winter gemacht werden, und nahmen dieselben viel Zeit in Anspruch.

1) Siehe Wied. Ann. 29. p. 177. 1886.

Dass der Aethyläther nicht bei 18° untersucht wurde, kommt daher, dass ich trotz wiederholter Versuche die Bildung von kleinen Dampfbläschen im Piëzometer an der Stelle, wo der Stöpsel eingesetzt ist, nicht vermeiden konnte. Wiewohl die zum Dichten benutzte Gummilösung, wie schon erwähnt, nur in minimalster Quantität verwendet wurde, genügte dieselbe doch, um bei dieser Temperatur eine Tage lang fortgesetzte Bläschenbildung zu erzeugen, welche eine Bestimmung der Compressibilität mit der gewünschten Genauigkeit unmöglich machte.

Der Druck im Compressionsapparat wurde bei fast allen Versuchen von einer auf circa acht Atmosphären erhöht; folglich gelten die gefundenen Werthe der Compressibilität auch nur für diese Druckvermehrung.

Die untersuchten Flüssigkeiten sind zum grössten Theil von C. A. Kahlbaum in Berlin bezogen. Der Bestellung wurde die Bitte hinzugefügt, die betreffenden Substanzen möglichst rein zu liefern. Die Kahlbaum'schen Flüssigkeiten sind: thiophenfreies Benzol, Aethyläther über Natrium destillirt, und die verschiedenen Alkohole; der Aethylalkohol war angeblich 99,8 procentig. Von Schwefelkohlenstoff wurden zwei Sorten untersucht: die eine (Nr. I) war bei einem hiesigen Drogisten gekauft; die zweite (Nr. II) verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Collegen E. Fischer, welcher denselben besonders zu meinen Versuchen reinigen liess. Eine chemische Prüfung der Reinheit der genannten Substanzen hat von meiner Seite nicht stattgefunden, dagegen bestimmte ich ihre Dichte und ihren Brechungsexponenten für Na-Licht möglichst genau. — Alle Bestimmungen, deren Resultate in dieser und in der folgenden mit L. Zehnder veröffentlichten Abhandlung enthalten sind, wurden mit Flüssigkeiten derselben Sendung ausgeführt, sodass die zusammengehörigen Werthe stets Constanten einer und derselben Flüssigkeit darstellen.

Ich theile zuerst die Dichtebestimmungen mit; dieselben wurden mit einem Sprengel'schen Pyknometer ausgeführt. Der Gewichtssatz war mit einem Normalgewichtsstück ver-

glichen. Die Wägungen ergaben vor der Reduction auf den luftleeren Raum:

Pyknometer leer	. . . .	18,0639 g
„ mit Wasser von 18,30°	. .	29,1526 g.

Barometerstand 74,5 cm; Lufttemperatur 18,0°. Daraus ergibt sich der Inhalt des Pyknometers bei 18,30° = 11,1161 ccm.[1])

Die übrigen Wägungen ergaben:

Pyknometer mit	Schwefelkohlenstoff Nr. II . .	bei	18,35°	32,1242 g
„ „	thiophenfreiem Benzol	„	18,35°	27,8429 „
„ „	Benzol aus Benzoësäure . . .	„	18,20°	27,8452 „
„ „	Aethyläther (erste Füllung) . .	„	18,10°	26,0189 „
„ „	„ (zweite Füllung) .	„	18,05°	26,0177 „
„ „	Methylalkohol	„	18,20°	26,8715 „
„ „	Aethylalkohol	„	18,40°	26,8499 „
„ „	n-Propylalkohol	„	18,35°	27,0123 „
„ „	Isopropylalkohol	„	18,45°	26,9398 „
„ „	n-Butylalkohol	„	18,20°	27,0915 „
„ „	Isobutylalkohol	„	18,10°	26,9959 „
„ „	Amylalkohol	„	18,35°	27,0830 „

Der Barometerstand schwankte an den Tagen der Wägungen wenig um 74,5 cm herum, die Lufttemperatur zwischen 17° und 19°.

Aus diesen Wägungen berechnen sich folgende Werthe für die Dichte.

Tabelle IV.

Schwefelkohlenstoff Nr. II	bei	18,35°	1,2660
Thiophenfreies Benzol	„	18,35°	0,8808
Benzol aus Benzoësäure	„	18,20°	0,8809
Aethyläther über Na destillirt . .	„	18,10°	0,7167
„ „ „ „ . .	„	18,05°	0,7166
Methylalkohol	„	18,20°	0,7934
Aethylalkohol 99,8 Proc.	„	18,40°	0,7914
n-Propylalkohol	„	18,35°	0,8061
Isopropylalkohol	„	18,45°	0,7995
n-Butylalkohol	„	18,20°	0,8132
Isobutylalkohol	„	18,10°	0,8046
Amylalkohol	„	18,35°	0,8124

Die Versuche zur Bestimmung der Compressibilität lieferten folgende Resultate. In der Tabelle V sind die an den Piëzometern gemachten Ablesungen ohne Correction enthalten. Die Thermometerablesungen dagegen sind bereits mit den nöthigen Correctionen versehen.

1) Früher war der Inhalt des Pyknometers gefunden worden:
1886: 11,1167 ccm bei 18,0°. Wied. Ann. **29.** p. 165. 1886.
1887: 11,1164 „ „ 17,1°. „ „ **34.** „ 532. 1888.
1887: 11,1164 „ „ 18,05°. „ „ „ „ 542. „

Tabelle V.

1. Gewöhnlicher Schwefelkohlenstoff (Nr. I) Vorversuche.[1])

Reihenfolge d. Ablesung.	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	18,10°	18,320 cm	4,225 cm	4h 52m
2	18,13	29,215 „	10,120 „	5 22
3	18,14	17,600 „	4,125 „	5 42
4	18,14	17,510 „	4,115 „	5 50
5	18,14	17,820 „	4,180 „	8 36
6	18,13	29,720 „	10,420 „	8 58
7	18,12	17,955 „	4,200 „	9 25
8	18,74	6,460 „	2,475 „	6 57 am folg. Tag
9	18,74	17,525 „	8,190 „	7 22 am folg. Tag
10	18,74	6,650 „	2,500 „	7 42 am folg. Tag
11	18,705	17,400 „	7,940 „	8 20 am folg. Tag
12	18,67	7,400 „	2,600 „	8 57 am folg. Tag

2. Gewöhnlicher Schwefelkohlenstoff (Nr. I.)

Reihenfolge d. Ablesung	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	4,28°	6,595 cm	1,855 cm	12h 20m
2	4,29	7,010 „	1,830 „	1 25
3	4,29	17,080 „	8,160 „	1 40
4	4,29	6,940 „	1,830 „	1 55
5	4,29	18,890 „	9,400 „	2 10
6	4,29	6,750 „	1,830 „	2 25
7	4,29	18,480 „	9,250 „	2 40
8	4,29	6,550 „	1,830 „	2 55

3. Sorgfältig gereinigter Schwefelkohlenstoff. (Nr. II.)

Reihenfolge d. Ablesung.	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	17,29°	26,750 cm	2,810 cm	9h 15m Morg.
2	18,09	11,870 „	0,690 „	8 15 Ab.
3	18,06	23,040 „	6,430 „	8 30
4	18,05	12,860 „	0,835 „	8 45
5	18,05	24,650 „	7,050 „	9 —
6	18,05	13,025 „	0,855 „	9 15
7	18,05	24,560 „	7,020 „	9 30
8	18,05	12,985 „	0,845 „	9 45
9	18,05	25,280 „	7,405 „	10 —
10	18,05	12,920 „	0,835 „	10 15
11	18,05	12,880 „	0,830 „	10 25
12	18,05	26,225 „	7,925 „	10 40
13	18,05	12,960 „	0,840 „	10 55

1) Bei diesen Vorversuchen wurde das bei den definitiven Versuchen eingeführte Zeitintervall zwischen zwei aufeinander folgenden Ablesungen eines Versuches von einer Viertelstunde noch nicht inne gehal-

4. Sorgfältig gereinigter Schwefelkohlenstoff. (Nr. II).

Reihenfolge d. Ablesung	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	3,12°	9,130 cm	3,155 cm	8h 15m Abd.
2	3,15	19,800 „	10,160 „	8 30
3	3,19	8,310 „	3,190 „	8 45
4	3,22	7,640 „	3,225 „	9 0
5	3,24	17,460 „	9,790 „	9 15
6	3,26	6,625 „	3,240 „	9 30
7	3,285	17,680 „	10,500 „	9 45
8	3,30	5,910 „	3,270 „	10 0
9	3,32	17,520 „	10,800 „	10 15
10	3,33	5,400 „	3,290 „	10 30
11	3,355	5,140 „	3,295 „	8 45 am folg. Tag
12	3,355	17,925 „	11,550 „	9 0
13	3,365	4,500 „	3,320 „	9 15

5. Thiophenfreies Benzol.

Reihenfolge d. Ablesung	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	17,88°	8,740 cm	4,890 cm	10h 20m
2	17,88	8,750 „	4,890 „	10 37
3	17,88	19,620 „	10,420 „	10 52
4	17,88	8,730 „	4,890 „	11 7
5	17,88	20,590 „	10,985 „	11 22
6	17,88	8,500 „	4,850 „	11 37
7	17,89	21,100 „	11,345 „	11 52
8	17,905	8,070 „	4,800 „	12 7

6. Thiophenfreies Benzol.

Reihenfolge d. Ablesung	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	6,12°	5,780 cm	2,105 cm	11h 43m
2	6,08	16,350 „	8,200 „	11 58
3	6,07	6,740 „	2,100 „	12 13
4	6,04	18,010 „	8,650 „	12 28
5	6,01	7,720 „	2,100 „	12 43
6	5,82	10,545 „	2,110 „	3 0
7	5,85	20,600 „	8,060 „	3 15
8	5,84	10,930 „	2,110 „	3 30
9	5,83	21,820 „	8,635 „	3 45
10	5,82	11,140 „	2,110 „	4 0

ten. Ich führe diese Versuche auch nur an, um zu zeigen, dass in dem Verhalten von gewöhnlichem und sorgfältig gereinigtem Schwefelkohlenstoff kein nennenswerther Unterschied besteht.

7. Aethyläther (über Na destillirt).

Reihenfolge d. Ablesung	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	8,00°	7,300 cm	6,020 cm	11h 49m
2	8,00	27,800 „	12,010 „	12 5
3	8,00	7,700 „	6,020 „	12 20
4	8,11	5,310 „	5,945 „	4 30
5	8,13	24,030 „	11,580 „	4 45
6	8,15	4,180 „	5,925 „	5 0
7	8,18	23,430 „	11,680 „	5 20
8	8,19	3,540 „	5,900 „	5 35
9	8,10	4,180 „	5,920 „	6 20
10	8,10	24,500 „	11,780 „	6 35
11	8,10	4,950 „	5,925 „	6 50
12	8,15	4,350 „	5,900 „	10 57 } am
13	8,14	23,480 „	11,435 „	11 12 } folg.
14	8,13	5,025 „	5,910 „	11 27 } Tag

8. Methylalkohol.

Reihenfolge d. Ablesung	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	18,09°	7,300 cm	1,900 cm	4h 30m
2	18,09	23,580 „	8,230 „	4 45
3	18,09	7,270 „	1,900 „	5 0
4	18,09	24,060 „	8,410 „	5 15
5	18,09	7,410 „	1,920 „	5 30
6	18,085	23,840 „	8,275 „	5 45
7	18,08	7,710 „	1,965 „	6 0
8	17,39	20,610 „	3,770 „	am folg. Tag

9. Methylalkohol.

Reihenfolge d. Ablesung.	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	2,65°	5,750 cm	1,990 cm	3h 0m
2	2,70	5,600 „	1,990 „	5 0
3	2,71	20,325 „	8,915 „	5 15
4	2,73	5,625 „	1,990 „	5 30
5	2,73	20,540 „	9,035 „	5 45
6	2,73	5,650 „	1,990 „	6 0
7	2,73	20,540 „	9,070 „	6 15
8	2,74	5,480 „	1,990 „	6 30
9	2,745	20,700 „	9,190 „	6 45
10	2,745	5,335 „	1,995 „	7 0

10. Aethylalkohol 99,8 Proc.

Reihenfolge d. Ablesung.	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit	
1	17,555°	9,940 cm	4 250 cm	5h 3m	
2	17,56	20,220 „	8,620 „	5 18	
3	17,57	9,850 „	4,200 „	5 33	
4	17,58	20,850 „	8,990 „	5 48	
5	17,585	9,280 „	4,140 „	6 3	
6	17,59	22,500 „	9,750 „	6 19	
7	17,595	9,060 „	4,115 „	6 33	
8	17,74	6,980 „	3,810 „	8 38	
9	17,75	19,62 „	9,210 „	8 53	
10	17,765	6,41 „	3,720 „	9 8	
11	17,32	13,540 „	4,790 „	4 48	am folg. Tag
12	17,305	25,255 „	9,655 „	5 3	
13	17,29	14,250 „	4,895 „	5 17	
14	17,27	14,485 „	4,930 „	5 30	
15	17,255	27,650 „	10,435 „	5 45	
16	17,240	15,150 „	5,025 „	6 0	

11. Aethylalkohol 99,8 Proc.

Reihenfolge d. Ablesung.	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit	
1	2,07°	8,030 cm	4,880 cm	10h 40m	
2	2,07	19,510 „	10,630 „	10 55	
3	2,07	8,240 „	4,865 „	11 10	
4	2,065	8,280 „	4,860 „	11 20	
5	2,065	22,810 „	12,185 „	11 35	
6	2,065	8,480 „	4,850 „	11 50	
7	2,065	8,475 „	4,850 „	11 55	
8	2,065	20,760 „	11,050 „	12 10	
9	2,065	8,500 „	4,840 „	12 25	
10	2,07	3,750 „	4,830 „	2 45	frische Füllung 2 Tage später
11	2,085	4,000 „	4,820 „	4 47	
12	2,080	14,050 „	9,800 „	5 2	
13	2,065	4,390 „	4,800 „	5 17	
14	2,05	17,820 „	11,480 „	5 32	
15	2,035	4,840 „	4,770 „	5 47	
16	2,035	17,400 „	11,015 „	6 2	
17	2,015	5,300 „	4,740 „	6 17	
18	1,55	12,690 „	4,280 „	7 45	
19	1,54	24,890 „	10,155 „	8 0	
20	1,58	14,10 „	4,185 „	8 15	
21	1,34	16,200 „	4,030 „	9 15	
22	1,33	27,960 „	9,890 „	9 30	
23	1,31	17,080 „	3,970 „	9 45	
24	1,295	28,220 „	9,580 „	10 0	
25	1,285	17,790 „	3,915 „	10 15	

Reihenfolge d. Ablesung.	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
26	1,77°	9,700 cm	4,465 cm	10h 30m am
27	1,77	20,920 „	10,285 „	10 45 folg.
28	1,77	9,420 „	4,480 „	11 0 Tag
29	1,77	9,315 „	4,490 „	11 10
30	1,77	23,070 „	11,610 „	11 25
31	1,78	9,020 „	4,510 „	11 40
32	1,785	8,890 „	4,520 „	11 50
33	1,795	20,535 „	10,590 „	12 5
34	1,805	8,515 „	4,540 „	12 20
35	1,885	7,230 „	4,620 „	5 15
36	1,89	20,900 „	11,610 „	5 30
37	1,895	7,140 „	4,625 „	5 45

12. Normaler Propylalkohol.

Reihenfolge d. Ablesung	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	17,935°	4,370 cm	2,200 cm	6h 30m
2	17,935	17,370 „	8,330 „	6 45
3	17,935	4,720 „	2,250 „	7 0
4	17,86	6,090 „	2,490 „	9 30
5	17,85	18,535 „	8,375 „	9 45
6	17,85	6,530 „	2,565 „	10 0
7	17,85	19,400 „	8,700 „	10 15
8	17,85	6,680 „	2,590 „	10 30
9	17,39	13,720 „	3,760 „	11 0 am folg. Tag
10	17,40	23,830 „	8,680 „	11 15
11	17,41	13,440 „	3,720 „	11 30
12	17,44	13,140 „	3,670 „	11 48
13	17,45	27,020 „	10,435 „	12 3
14	17,455	12,800 „	3,615 „	12 18
15	17,825	6,700 „	2,630 „	6 32
16	17,825	21,890 „	9,930 „	6 47
17	17,835	6,530 „	2,600 „	7 2

13. Normaler Propylalkohol.

Reihenfolge d. Ablesung	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	5,27°	11,360 cm	2,410 cm	3h 15m
2	5,57	6,980 „	2,435 „	6 0
3	5,58	18,600 „	9,000 „	6 15
4	5,60	6,550 „	2,430 „	6 30
5	5,62	18,650 „	9,240 „	6 45
6	5,64	6,180 „	2,435 „	7 0
7	5,65	19,050 „	9,675 „	7 15
8	5,66	5,830 „	2,435 „	7 30
9	5,63	6,130 „	2,430 „	9 3
10	5,615	19,030 „	9,370 „	9 18
11	5,60	6,890 „	2,430 „	9 33
12	5,585	20,750 „	9,935 „	9 48
13	5,575	7,545 „	2,425 „	10 3

14. Isopropylalkohol.

Reihenfolge d. Ablesung	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	17,85°	5,310 cm	1,640 cm	7^h 5^m
2	17,83	21,500 „	8,890 „	7 20
3	17,83	5,390 „	1,650 „	7 35
4	17,83	5,280 „	1,635 „	8 15
5	17,83	19,800 „	8,150 „	8 30
6	17,83	5,280 „	1,640 „	8 45
7	17,83	19,930 „	8,250 „	9 0
8	17,835	5,050 „	1,610 „	9 15
9	17,84	19,035 „	7,935 „	9 30
10	17,845	4,780 „	1,560 „	9 45
11	17,70	6,770 „	1,905 „	9 55 } am folg. Tag
12	16,59	26,480 „	4,810 „	12 10 } am folg. Tag

15. Isopropylalkohol.

Reihenfolge d. Ablesung	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	5,53°	11,200 cm	2,420 cm	5^h 25^m
2	5,545	23,700 „	9,150 „	5 40
3	5,575	10,470 „	2,420 „	5 55
4	5,60	22,430 „	8,925 „	6 10
5	5,62	9,670 „	2,420 „	6 25
6	5,635	22,380 „	9,285 „	6 40
7	5,66	8,910 „	2,420 „	6 55
8	5,805	6,210 „	2,420 „	9 0
9	5,82	18,980 „	9,150 „	9 15
10	5,84	5,760 „	2,420 „	9 30
11	5,86	19,030 „	9,480 „	9 45
12	5,89	5,075 „	2,420 „	10 0
13	5,50	11,820 „	2,405 „	8 45 } am folg. Tag
14	5,50	23,785 „	8,690 „	9 0 } am folg. Tag
15	5,50	11,745 „	2,405 „	9 15 } am folg. Tag

16. Normaler Butylalkohol.

Reihenfolge d. Ablesung	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	17,25°	16,800 cm	2,900 cm	7^h 0^m
2	17,26	27,280 „	8,500 „	7 15
3	17,28	15,925 „	2,745 „	7 30
4	17,37	14,440 „	2,500 „	8 15
5	17,375	26,240 „	8,675 „	8 30
6	17,38	14,230 „	2,460 „	8 45
7	17,39	26,035 „	8,650 „	9 0
8	17,40	13,980 „	2,420 „	9 15
9	17,415	26,950 „	9,210 „	9 30
10	17,42	13,690 „	2,380 „	9 45
11	16,59	26,960 „	4,630 „	9 5 } am folg. Tag
12	17,885	6,620 „	1,160 „	12 35 } am folg. Tag

17. Normaler Butylalkohol.

Reihenfolge d. Ablesung	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	3,05°	9,160 cm	3,180 cm	7h 39m
2	3,06	9,050 „	3,190 „	8 30
3	3,06	19,650 „	9,580 „	8 45
4	3,06	9,230 „	3,180 „	9 0
5	3,06	21,640 „	10,710 „	9. 15
6	3,06	9,330 „	3,170 „	9 30
7	3,06	22,250 „	11,050 „	9 45
8	3,06	9,430 „	3,160 „	10 0
9	3,06	20,390 „	9,800 „	10 20
10	3,06	9,580 „	3,150 „	11 40

18. Isobutylalkohol.

Reihenfolge d. Ablesung	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	17,00°	18,340 cm	3,720 cm	8h 40m
2	17,945	3,780 „	1,260 „	5 0
3	17,945	17,350 „	7,650 „	5 15
4	17,945	3,910 „	1,270 „	5 30
5	17,945	16,520 „	7,230 „	5 45
6	17,93	4,040 „	1,300 „	6 0
7	17,89	4,500 „	1,380 „	6 30
8	17,88	18,215 „	7,820 „	6 45
9	17,88	4,840 „	1,440 „	7 0
10	17,88	18,490 „	7,890 „	7 15
11	17,88	4,880 „	1,445 „	7 30

19. Isobutylalkohol.

Reihenfolge d. Ablesung	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	4,10°	10,550 cm	3,780 cm	4h 55m
2	4,11	21,750 „	10,030 „	5 10
3	4,12	10,350 „	3,770 „	5 25
4	4,125	23,030 „	10,335 „	5 40
5	4,13	10,135 „	3,775 „	5 55
6	4,14	22,820 „	10,850 „	6 10
7	4,15	9,890 „	3,780 „	6 25
8	2,77	28,610 „	2,975 „	1 0 am folg. Tag

20. Gährungs-Amylalkohol.

Reihenfolge d. Ablesung	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	18,025°	3,250 cm	2,905 cm	4h 35m
2	18,02	3,325 "	2,920 "	4 50
3	18,02	15,910 "	9,290 "	5 5
4	18,02	3,465 "	2,935 "	5 20
5	18,015	16,220 "	9,420 "	5 35
6	18,01	3,580 "	2,960 "	5 50
7	18,00	14,920 "	8,720 "	6 5
8	17,995	3,745 "	2,995 "	6 20
9	18,035	3,075 "	2,885 "	9 10 am folg. Tag
10	17,88	4,940 "	3,220 "	10 40
11	17,87	17,100 "	9,290 "	10 55
12	17,86	5,650 "	3,340 "	11 10
13	17,855	18,030 "	9,630 "	11 25
14	17,84	6,035 "	3,425 "	11 40
15	17,42	11,900 "	4,470 "	4 34
16	17,285	13,900 "	4,815 "	5 45
17	17,26	25,790 "	10,810 "	6 0
18	17,25	14,760 "	4,960 "	6 15
19	17,23	14,990 "	5,005 "	6 30
20	17,225	15,125 "	5,030 "	6 40
21	17,21	25,680 "	10,430 "	6 55
22	17,20	15,515 "	5,090 "	7 10

21. Gährungs-Amylalkohol.

Reihenfolge d. Ablesung	Temp. des Bades	Stand im Piëzom. I	Stand im Piëzom. II	Beobachtungszeit
1	3,62°	9,430 cm	2,700 cm	6h 53m
2	3,62	18,730 "	8,395 "	7 8
3	3,63	9,240 "	2,710 "	7 23
4	3,645	9,050 "	2,720 "	9 5
5	3,65	18,715 "	8,535 "	9 20
6	3,65	9,100 "	2,715 "	9 35
7	3,67	20,420 "	9,265 "	9 50
8	3,68	9,050 "	2,710 "	10 5

Anmerkung. Die sehr verschiedene Anzahl von Beobachtungen bei den einzelnen Flüssigkeiten darf nicht befremden: eine grössere Anzahl wurde meistens im Anfang der Untersuchung, als ich noch weniger geübt war, gemacht, und auch dann, wenn die Temperatur nicht genügend regelmässig und langsam sich änderte. Ausserdem musste einige Male eine Versuchsreihe infolge von eingetretenen Störungen unterbrochen werden.

In welcher Weise diese Beobachtungen zur Berechnung der folgenden Tabelle benutzt wurden, soll an einem Beispiel auseinandergesetzt werden. Wählen wir dazu den zweiten Versuch mit „sorgfältig gereinigtem Schwefelkohlenstoff.“ Tabelle V, 3. Das Mittel aus den Ablesungen 4 und 6 vor resp. nach der Compression beträgt bei Piëzometer I 12,943 cm, bei Piëzometer II 0,845 cm; die Ablesung 5 während der Compression ist 24,650 cm resp. 7,050 cm. Bringt man die Calibercorrectionen (vgl. p. 2) an, so erhält man die Werthe 12,992 cm resp. 0,829 cm und 24,639 cm resp. 6,968 cm. Die durch denselben Druck in den Piëzometern erzeugten, auf Normalcalibermaass reducirten Senkungen betragen somit 11,647 cm resp. 6,139 cm. Diese Werthe sind wegen der Compressionswärme (vgl. p. 8) um 0,070 cm resp. 0,010 cm zu vergrössern, und andererseits wegen der hängenbleibenden Flüssigkeitsschicht (vgl. p. 3) um 0,059 cm resp. 0,037 cm zu verkleinern, sodass man schliesslich die Werthe 11,658 cm resp. 6,112 cm erhält. Das Verhältniss beider, 1,907, gibt das Verhältniss der durch denselben Druck erzeugten scheinbaren Volumenverminderungen der in den Piëzometern I und II enthaltenen Flüssigkeiten, Schwefelkohlenstoff und Wasser, an.

Diese Verhältnisszahlen φ sind mit den zugehörigen Temperaturen in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Bezüglich der Temperaturen ist zu bemerken, dass für dieselben die auf halbe Zehntel Grade abgerundeten Badtemperaturen gesetzt wurden.

Tabelle VI.

1. Gewöhnlicher Schwefelkohlenstoff. (Nr. I.)

t	φ	t	φ
18,15°	1,909	4,30	1,599
18,15	1,908	4,30	1,591
18,75	1,921	4,30	1,594
18,70	1,922		
Mittel 18,45	1,915	4,30	1,595

2. Sorgfältig gereinigter Schwefelkohlenstoff. (Nr. II.)

t	φ	t	φ
18,05	1,903	3,15	1,582
18,05	1,907	3,25	1,569
18,05	1,892	3,30	1,568
18,05	1,898	3,30	1,569
18,05	1,906	3,35	1,579
Mittel 18,05	1,901	3,30	1,573

3. Thiophenfreies Benzol.

	t	φ	t	φ
	17,90	1,953	6,10	1,654
	17,90	1,943	6,05	1,646
	17,90	1,951	5,85	1,665
			5,85	1,660
Mittel	17,90	1,949	5,95	1,656

4. Aethyläther (über Na destillirt).

	t	φ
	8,00	3,354
	8,15	3,369
	8,20	3,347
	8,10	3,359
	8,15	3,352
Mittel	8,10	3,356

5. Methylalkohol.

	t	φ	t	φ
	18,10	2,565	2,70	2,113
	18,10	2,563	2,75	2,103
	18,10	2,563	2,75	2,104
			2,75	2,112
Mittel	18,10	2,564	2,75	2,108

6. Aethylalkohol. 99,8 Proc.

	t	φ	t	φ
	17,55	2,354	2,05	1,956
	17,60	2,342	2,05	1,948
	17.60	2,349	2,05	1,958
	17,75	2,349	2,10	1,949
	17,30	2,352	2,05	1,944
	17,25	2,341	2,05	1,943
			1,55	1,935
			1,35	1,924
			1,30	1,918
			1,75	1,935
			1,75	1,938
			1,80	1,935
			1,90	1,940
Mittel	17,50	2,348	1,85	1,940

7. Normaler Propylalkohol.

	t	φ	t	φ
	17,95	2,073	5,60	1,782
	17,85	2,065	5,60	1,783
	17,85	2,064	5,60	1,780
	17,40	2,059	5,60	1,783
	17,45	2,050	5,60	1,782
	17,85	2,060		
Mittel	17,70	2,062	5,60	1,782

8. Isopropylalkohol.

	t	φ	t	φ
	17,85	2,203	5,55	1,897
	17,85	2,206	5,60	1,885
	17,85	2,204	5,65	1,890
	17,85	2,199	5,80	1,908
			5,85	1,903
			5,50	1,898
Mittel	17,85	2,203	5,65	1,897

9. Normaler Butylalkohol.

	t	φ	t	φ
	17,25	1,924	3,05	1,629
	17,40	1,918	3,05	1,625
	17,40	1,916	3,05	1,626
	17,40	1,921	3,05	1,624
Mittel	17,40	1,920	3,05	1,626

10. Isobutylalkohol.

	t	φ	t	φ
	17,95	2,091	4,10	1,785
	17,95	2,089	4,15	1,788
	17,90	2,091	4,15	1,787
	17,90	2,092		
Mittel	17,95	2,091	4,15	1,787

11. Gährungs-Amylalkohol.

	t	φ	t	φ
	18,00	1,930	3,60	1,635
	18,00	1,924	3,65	1,640
	18,00	1,925	3,65	1,636
	17,85	1,930		
	17,85	1,917		
	17.25	1,913		
	17,20	1,909		
Mittel	17,75	1,921	3,65	1,637

Um aus den unter „φ" stehenden Zahlen der obigen Tabelle VI die relativen scheinbaren Compressibilitäten zu erhalten, werden dieselben mit 1,042 multiplicirt; in diesem Verhältniss nämlich ist die durch gleichen Druck in Piëzometer II erzeugte auf Normalcalibermaass reducirte Niveausenkung grösser als in Piëzometer I, wenn beide mit Wasser gefüllt sind.[1]) Eine weitere Multiplication mit der scheinbaren Compressibilität des Wassers, die mit Berücksichtigung der Arbeit von L. Zehnder[2]) einer früheren Untersuchung[3]) zu entnehmen ist, ergibt dann die scheinbare Compressibilität der betreffenden Flüssigkeit; und schliesslich entstehen durch Addition der Deformationsconstanten des Piëzometers, $0{,}0_5 21$[4]) die in der folgenden Tabelle VII enthaltenen wirklichen Compressibilitäten μ.

Tabelle VII.

Wirkliche Compressibilität für 8 Atmosphären.

Flüssigkeiten	$\mu \cdot 10^6$	bei t^0	$\mu \cdot 10^6$	bei t^0	$\frac{\Delta \mu}{\Delta t} 10^6$
Wasser	46,2	17,95			—
Gereinigter Schwefelkohlenstoff	89,5	18,05	80,4	3,30	0,615
Thiophenfreies Benzol	91,7	17,90	83,0	5,95	0,73
Aethyläther (üb. Na destill.) .	—	—	163,8	8,10	—
Methylalkohol	119,9	18,10	107,5	2,75	0,80
Aethylalkohol 99,8 Proc. . . .	110,2	17,50	99,7	1,85	0,67
n. Propylalkohol	97,0	17,70	89,5	5,60	0,62
Isopropylalkohol	103,4	17,85	95,0	5,65	0,69
n. Butylalkohol	90,5	17,40	83,3	3,05	0,50
Isobutylalkohol	98,3	17,95	90,5	4,15	0,565
Amylalkohol (Gährungs-) . .	90,5	17,75	83,5	3,65	0,495

In der obenstehenden Tabelle ist der Vollständigkeit halber die Compressibilität des Wassers bei 17,95°, von der ich bei der Berechnung der übrigen Werthe ausgegangen bin, mit aufgenommen. In der letzten Columne sind die unter der Annahme, dass die Compressibilität eine lineare Function der Temperatur ist, berechneten Werthe der Aenderung der Compressibilität für 1° angegeben; einige hier

1) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **33.** p. 653. 1888.

2) L. Zehnder, Wied. Ann. **34.** p. 91. 1888.

3) Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **33.** p. 644. 1888.

4) Ueber die Berechtigung der Wahl dieser nicht direct von uns bestimmten Constante vgl. Wied. Ann. **33.** p. 660. 1888 und die neueren Bestimmungen von Amagat, Ann. d. chim. et de phys. **22.** p. 95. 1891.

nicht mitgetheilte Versuche und insbesondere die Resultate der folgenden, mit L. Zehnder veröffentlichten Untersuchung ergeben, dass diese Annahme mit Ausnahme für Aethyläther und Wasser sehr nahezu der Wirklichkeit entspricht.

Die Resultate meiner Versuche über Compressibilität finden in der folgenden Arbeit „Ueber den Einfluss des Druckes auf die Brechungsexponenten von Flüssigkeiten" eine Verwendung; einige sich aus der Tabelle ergebende Beziehungen möchte ich noch hervorheben.

Bei allen Flüssigkeiten mit Ausnahme des Wassers nimmt innerhalb der Versuchstemperaturgrenzen die Compressibilität mit zunehmender Temperatur zu.

Vergleicht man die Compressibilitäten verschiedener normaler Alkohole bei gleicher Temperatur miteinander, so findet man, dass die Compressibilität abnimmt je höher man in die Reihe der Alkohole aufsteigt. Die normalen Alkohole sind compressibeler als die entsprechenden isomeren.

Besonders bemerkenswerth finde ich die grosse Verschiedenheit der Compressibilität der drei Flüssigkeiten gleicher Zusammensetzung: Aethyläther, normaler und Isobutylalkohol. Aus einem Vergleich dieser Werthe mit den beiden für Methyl- und Amylalkohol folgt, dass die Verschiedenheit der Anordnung derselben Atome im Molecül die Compressibilität in viel höherem Maasse beeinflussen kann als eine bedeutende Vermehrung der Masse des Molecüls.

Eine Zusammenstellung meiner Resultate mit denen anderer Beobachter scheint mir nicht nöthig zu sein. Sowohl Amagat[1]) als Pagliano und Palazzo[2]) fanden Werthe, die mit den meinigen zum grössten Theil sehr gut übereinstimmen.

Die Quincke'schen Resultate[3]) dagegen sind fast alle mit sehr grossen Fehlern behaftet; einige derselben weichen um nicht weniger als 45 Proc. ihres Betrages von den obigen Werthen ab.

Würzburg, Phys. Inst. Mai 1891.

1) Amagat, Ann. de chim. et de phys. (5) **11.** p. 535. 1877.
2) Pagliano u. Palazzo, Beibl. **9.** p. 150. 1885.
3) Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 401. 1883.

II. *Ueber den Einfluss des Druckes auf die Brechungsexponenten von Wasser, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aethyläther und einigen Alkoholen; von W. C. Röntgen und L. Zehnder.*

(Hierzu Taf. I Fig. 3—5.)

Vor ungefähr 3 Jahren veröffentlichte der Eine von uns eine Experimentaluntersuchung über den Einfluss des Druckes auf die Brechungsexponenten des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.[1]) Aus einem Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit den von Röntgen und Schneider für Wasser gefundenen Compressibilitätscoëfficienten wurde der Schluss gezogen, dass für Wasser die aus der electromagnetischen Lichttheorie abgeleitete Lorentz'sche Formel, $(n^2-1)/(n^2+2) . 1/d =$ const., die Beobachtungen nicht, die empirische Formel $(n-1)/d =$ const.[2]) dagegen ziemlich genau darstellt.

Es war von Interesse zu untersuchen, wie andere Flüssigkeiten sich in dieser Beziehung verhalten. Zwar liegt von Hrn. Quincke eine ausführliche Arbeit[3]) über diesen Gegenstand vor, allein die Resultate derselben sind, wie Vorversuche uns lehrten, zum Theil mit so grossen Fehlern behaftet, dass sie zur Beantwortung der Frage, nach welchem Gesetz der Brechungsexponent von Flüssigkeiten durch Druck geändert wird, nicht brauchbar sind. Wir entschlossen uns daher eine grössere Zahl von Flüssigkeiten zu untersuchen und legten bei dieser Arbeit von vornherein das Hauptgewicht auf folgende Punkte: erstens möglichst exacte Resultate zu erzielen und zweitens dieselben Flüssigkeiten, deren Compressibilität bestimmt war, auf ihr optisches Verhalten bei Druckänderungen zu prüfen. Auch bestrebten wir uns, möglichst reine Präparate zu erhalten; indessen müssen wir gestehen, dass wenigstens bei einigen Flüssigkeiten in dieser Beziehung

---

1) Zehnder, Wied. Ann. **34.** p. 91. 1889.

2) Die erste Discussion der Beziehung $(n-1)/d =$ const. finden wir bei Beer (Höhere Optik p. 35), wir wollen dieselbe deshalb der Kürze halber die Beer'sche Formel nennen.

3) Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 401. 1883.

die äusserste Grenze nicht erreicht wurde. So haben wir z. B. den von Kahlbaum bezogenen „über Natrium destillirten“ Aethyläther ohne weiteres benutzt, ohne denselben nochmals kurz vor den Versuchen mit aller Sorgfalt zu reinigen. Durch solche Arbeiten wäre unsere ohnehin schon zeitraubende Untersuchung sehr aufgehalten worden, ohne dass dadurch, wie wir glauben, ein wesentlicher Gewinn erreicht worden wäre.

A) Aenderung des Brechungsexponenten durch Druck.

1. Die Apparate.

Die Beobachtungsmethode ist wiederum im wesentlichen die Jamin'sche; auch konnten wir wieder denselben Interferentialrefractor benutzen, da uns Hr. Prof. Himstedt in Giessen in dankenswerther Weise gestattete das Instrument für unsere Arbeit mit nach Würzburg zu nehmen. Dagegen wurde der Theil des Apparates, in welchem die betreffenden Flüssigkeiten enthalten sind, zweckmässiger construirt. Wir beabsichtigten ursprünglich zu demselben einen massiven Kupferblock zu verwenden, der der Länge nach an zwei Stellen durchbohrt werden sollte und die Flüssigkeiten in diese Durchbohrungen zu bringen, um eine möglichste Gleichheit der Temperaturen in beiden Röhren zu erhalten. Das Durchbohren des Kupferblockes stiess aber bei den gewünschten Dimensionen auf technische Schwierigkeiten, weshalb wir eine Combination von Kupfer und Zink wählten, sodass die beiden Versuchsröhren aus starkwandigen Kupferröhren *aa* Fig. 3 Taf. I bestehen, welche vorher aussen gut verzinnt und dann mit Zink in der Weise umgossen wurden, dass das Ganze einen parallelepipedischen Metallblock *bb* bildet. Die lichte Weite der Röhren beträgt 0,7 cm, die Wandstärke 0,5 cm und die Länge fast genau 40 cm. Dieselben ragen beiderseits um 0,5 cm aus dem Zinkklotz heraus und sind auf den senkrechten Endflächen gut geschliffen, sodass die planparallelen Glasplatten *cc* sich gut schliessend aufkitten lassen. In der Nähe der Enden dieser Röhren sind Messingröhrchen *dd* von 0,3 cm Weite und ca. 18 cm Länge aufgesetzt und zum Theil mit in den Metallblock eingegossen;

dieselben dienen zum Füllen der Röhren und zum Uebertragen des Druckes auf die Flüssigkeiten. Zwei davon sind an ihren Enden mit Schlauchansätzen versehen, die beiden anderen besitzen Ventilabschlüsse *f*, die durch Ueberfangschrauben gedichtet werden.

An drei Stellen *ggg* enthält der Zinkblock verticale, eingegossene und zwischen die Versuchsröhren hineinragende Kupferhülsen zur Aufnahme von Thermometern. Der Raum zwischen Thermometergefäss und Hülse wurde mit Quecksilber ausgefüllt.

Der beschriebene Metallblock bietet gegenüber der früheren Anordnung den grossen Vortheil, dass die Temperatur der Flüssigkeiten in den Röhren sicherer gemessen werden kann, dass Temperaturdifferenzen zwischen verschiedenen Stellen der Röhren nur in kleinem Betrage vorkommen können, und schliesslich, dass die durch Druckänderungen erzeugten Temperaturverschiedenheiten sich rascher ausgleichen.

Um von dem Fehler frei zu werden, der aus einer Durchbiegung der Verschlussplatten infolge der erzeugten Druckänderungen entstehen könnte, wird der Metallblock in einen Trog gelegt, in welchem die gleiche Flüssigkeit wie in den Röhren, aber unter Atmosphärendruck enthalten ist. Dieser aus Messing hergestellte Trog *hh* umschliesst den Block möglichst eng, sodass nur wenig Flüssigkeit zum Ausfüllen des zwischen beiden übrig bleibenden Raumes nöthig ist. Den zwei Paaren planparalleler Glasplatten der Versuchsröhren entsprechend besitzt der Trog beiderseits eine grössere mit einer Planplatte verschlossene Oeffnung. Der Trog wird durch einen kräftigen Messingdeckel mit zahlreichen Schrauben verschlossen, nachdem durch Zwischenlegen eines passend ausgeschnittenen Streifens von Pergamentpapier für die genügende Dichtung gesorgt ist. Den Metallröhren *dd*, sowie den für die Aufnahme von Thermometern bestimmten Löchern entsprechen in den Deckel des Troges eingesetzte Messinghülsen. Der Trog wurde fast bis zum Rande dieser Hülsen gefüllt und letztere dann durch Korkringe abgeschlossen.

Dieser Messingtrog endlich wird in ein Wasserbad, einen 51 cm langen, 21 cm breiten und 28 cm hohen, auf

der Breitseite mit Glaswänden versehenen, gusseisernen Kasten gestellt, und zwar auf consolartige Stützen, welche dem Wasser so viel Oberfläche darbieten, dass durch dieselben den Versuchsröhren keine merkliche Wärmemenge von den Wänden des Kastens zugeführt werden kann. Auf jeder Schmalseite des Kastens ist ein mit einer Spiegelglasplatte verschlossenes Fenster angebracht, durch welches die beiden Lichtbündel des Interferentialrefractors ein- resp. austreten.

Zum Kitten verwendeten wir für die planparallelen Glasplatten der Versuchsröhren Siegellack bei den Versuchen mit Wasser, Hausenblase bei den Versuchen mit den übrigen Flüssigkeiten. Die Kittungen der Glasplatten des Messingtroges stehen innen mit den verschiedenen untersuchten Flüssigkeiten, aussen mit dem Wasser des Bades in Berührung; demgemäss wurden diese Platten mit Hausenblase gekittet und die Kittstellen aussen mit Siegellack überzogen. Die Glasplatten der Versuchsröhren mussten wegen der Reinigung der Röhren häufig abgenommen und wieder aufgesetzt werden; bei den anderen Platten war dies nicht nöthig.

Das Wasserbad mit Inhalt stand vermittelst vier Steinstützen auf einer grossen, massiven, eingemauerten Steinplatte, auf welcher auch, aber ohne das Bad zu berühren, der Jamin'sche Interferentialrefractor aufgestellt war. Der ganze Apparat war dann noch von einer Holzverschalung umgeben, aus welcher die Röhrchen *dd*, die Thermometer und das Fernröhrchen des Refractors herausragten.

Um eine während einer Versuchsreihe genügend constant bleibende Temperatur des Bades zu erhalten, war es nöthig die Temperatur des ganzen Beobachtungsraumes ungefähr auf dieselbe Höhe zu bringen und vor jeder Versuchsreihe so lange zu warten, bis sich alle grösseren Temperaturunterschiede in der Nähe des Apparates ausgeglichen hatten. Dadurch wurde die Untersuchung sehr zeitraubend und das Beobachten bei den extremen Temperaturen 0° und 30° war keine leichte Aufgabe.

Die meisten Beobachtungen wurden mit Natriumlicht (Bunsenbrenner mit Sodaperle) angestellt. Das Licht der ausserhalb der oben erwähnten Holzverschalung stehenden

Flamme ging, bevor es in den Refractor trat, durch eine Fensterglasscheibe und ein 3 cm dickes, mit Alaunlösung gefülltes Glasgefäss, um die ultrarothen Strahlen zurückzuhalten. Die Flamme brannte nur so lange, als zu einer Beobachtung nöthig war.

Ursprünglich beabsichtigten wir alle Beobachtungen mit Sonnenlicht zu machen, um auch den Einfluss des Druckes auf die Dispersion zu erfahren; leider waren wir durch die Ungunst der Witterung, sowie durch die räumlichen Verhältnisse des Instituts gezwungen, diesen Plan aufzugeben, sodass nur einzelne Beobachtungen darüber vorliegen. Bei diesen Versuchen wurde, ähnlich wie es Hr. Quincke gethan hat, das aus dem Refractor austretende Sonnenlicht spectral zerlegt, und die Zahl der Interferenzstreifen, welche infolge von Druckänderungen in den Flüssigkeitsröhren an einzelnen Fraunhofer'schen Linien vorbeigingen, bestimmt. Dabei war es vortheilhaft, einen kleinen Theil der Oeffnung von einer Röhre zu verdecken, sodass das Spectrum aus zwei übereinander liegenden Theilen bestand, von denen der eine Interferenzstreifen, der andere keine enthielt.

Die nöthige Druckdifferenz in den Röhren wurde mit einem Apparat erzeugt, der etwas anders construirt ist, als der frühere, weil es mit Rücksicht auf die zum Theil sehr flüchtigen Flüssigkeiten nicht vortheilhaft ist, bei Drucken unterhalb des Atmosphärendruckes zu beobachten. In Fig. 4 ist der neue Apparat dargestellt. Zwei in Führungen vertical bewegliche, circa 2 cm weite Glasgefässe *aa* sind an einer Schnur befestigt, die über eine mit Bremse versehene Rolle *b* läuft. Dickwandige Gummischläuche verbinden diese Gefässe mit zwei mehrfach gebogenen Glasröhren *c d e*, von denen der untere Theil ebenfalls ca. 3 cm weit ist; diese Glasröhren sind durch kurze Kautschukröhrchen mit den Glasröhren *f g* verbunden und letztere in derselben Weise mit den beiden Messingröhrchen *h h* des Versuchsapparates. Von *a* bis *d* sind die Röhren mit Quecksilber, von *d* bis *f* mit Wasser und von *f* bis zur Flüssigkeit in den Versuchsröhren mit Luft gefüllt. Da die Röhren *f g* zum grössten Theil aus Capillarröhren bestehen, so ist nicht zu befürchten, dass eine merkliche Wasserdampfmenge zu den Flüssigkeiten

in *h* hinüberdiffundirt. Um ein möglichst kleines Luftvolumen zu erhalten, und um andererseits zu verhindern, dass bei einem eventuellen Abfallen einer Glasplatte von den Versuchsröhren Quecksilber in diese eindringt, wurde die lange Wassersäule zwischen das Quecksilber und die Luft eingeschaltet.

Hinter den Gefässen *a a* sind auf der ganzen Länge des massiven Statives, an welchem die beschriebenen Einrichtungen befestigt sind, in Millimeter getheilte Papiermaassstäbe angebracht, ebenso bei *d* und auch bei *f*; dieselben sind mehrere Male und bei verschiedenen Temperaturen mit dem Normalmeter verglichen. Dass auch bei *f* trotz der gleichen Querschnitte bei *d* und *f* Maassstäbe angebracht sind, war nöthig, weil infolge der dehnbaren Kautschukverbindung beider Röhren, die Niveaus bei *d* und *f* sich etwas ungleich heben oder senken. Um übrigens die Ausdehnungen der Kautschukschläuche auf ein geringes Maass zu reduciren, waren alle mit Drahtspiralen umgeben. Zur Vermeidung der Parallaxe bei den Ablesungen der Niveaus dienten in bekannter Weise Spiegelstreifen.

An dem Stativ sind in verschiedener Höhe in ganze Grade getheilte Thermometer befestigt zur Messung der Temperatur der Quecksilbersäulen.

Aus der obigen Beschreibung ist nun leicht zu entnehmen, wie in den Versuchsröhren die nöthige Druckdifferenz erzeugt wird. Nach dem Lösen der Bremse wird das eine der Gefässe *a* um eine gewisse Strecke gehoben, dann senkt sich das andere um ungefähr ebenso viel; folglich entsteht in der einen Versuchsröhre eine Druckzunahme und in der anderen eine Druckabnahme, deren Beträge durch die erwähnten Maassstäbe gemessen werden. Bei jeder Versuchsreihe ging man von der Mittellage der beiden Quecksilbergefässe aus, liess dann stufenweise den Druck in der einen Versuchsröhre bis zu einem Minimum abnehmen, und darauf bis zu einem Maximum zunehmen, um schliesslich wieder mit der Anfangslage zu endigen.

Die Länge der Kupferröhren, d. h. die Entfernung der inneren Flächen der beiden Verschlussplatten je einer Röhre wurde mit dem Comparator vor jeder Versuchsreihe gemessen

und die Messungen auf Normalmaass reducirt. Erlitten die Versuchsröhren nach der Messung eine Temperaturänderung, so wurde ihre neue Länge aus den Resultaten der Messung und der Temperaturänderung mit Hülfe eines mittleren Ausdehnungscoëfficienten $0{,}0_4 20$ berechnet.

Zur Messung der Temperatur der Versuchsröhren und der darin enthaltenen Flüssigkeit wurden zwei in Zehntelgrade getheilte Thermometer benutzt, deren Gefässe in die oben erwähnten Hülsen des Zinkblockes eingeführt waren. Beide Thermometer sind auf das Sorgfältigste mit dem Normalquecksilberthermometer verglichen.

Eine Fehlerquelle muss noch besonders besprochen werden. Schon bei den ersten Versuchen von Zehnder wurde ein fortwährendes, zum Theil regelmässiges, zum Theil unregelmässiges Wandern der Streifen im Interferentialrefractor beobachtet, das nicht durch Druckdifferenzen in den Röhren entstanden sein konnte. Als Hauptursache von dem langsamen regelmässigen Wandern wurden Differenzen in den Temperaturen der beiden früher voneinander getrennten, aus Glas bestehenden Versuchsröhren erkannt; da diese Differenzen bei dem neuen verbesserten Apparat nur noch sehr gering waren, blieb auch die genannte Erscheinung fast ganz aus. Dagegen kamen im Anfang dieser Untersuchung noch häufig stossweise Verrückungen des Streifensystems vor, die nothwendig beseitigt werden mussten. Um dem Grund dieser Störungen auf die Spur zu kommen, wurden besonders hierauf gerichtete Versuche mit Schwefelkohlenstoff und Benzol angestellt. Dabei ergab sich, dass ein solches stossweises Wandern der Streifen häufig auftrat, wenn in der Nähe des Apparates Erschütterungen stattfanden, wie z. B. durch das Verstellen eines Stuhles auf dem steinernen Boden des Beobachtungszimmers oder durch vorüberfahrende Wagen etc. Aber nur in den Fällen, wo eine einigermaassen beträchtliche Temperaturänderung des Apparates vorausgegangen war, erzeugten die Erschütterungen eine Verschiebung der Streifen. Offenbar waren infolge dieser Temperaturänderungen Spannungen zwischen den sich berührenden ungleichartigen Theilen des Interferentialrefractors entstanden, welche erst durch die Erschütterungen ausgeglichen wurden.

Nachdem die Ursache der Erscheinung gefunden war, war es nicht schwer, dieselbe zu vermeiden. Da die Versuche bei verschiedenen Temperaturen angestellt werden sollten, waren Temperaturänderungen von einem Versuche zum anderen nicht zu umgehen; dagegen wurde das Ziel erreicht, indem jedesmal, bevor eine Versuchsreihe anfing, der Apparat durch kurze, kräftige Schläge gegen die Steinplatte, auf welcher der Apparat stand, erschüttert wurde.

Bei dieser Vorsorge, und wenn die Temperatur des ganzen Beobachtungsraumes, wie bereits oben bemerkt, während eines Versuches möglichst constant gehalten wurde, erhielten wir Beobachtungsreihen, welche in Betreff der Genauigkeit der Uebereinstimmung aller Einzelbeobachtungen untereinander kaum etwas zu wünschen übrig lassen.

Die Regel, nach welcher die Versuche ausgeführt wurden, ist die folgende: Nachdem der Apparat gefüllt und zusammengesetzt war, blieb derselbe sich selbst überlassen, bis eine genügend constant bleibende Temperatur erreicht war. Dann wurde durch Verschieben der Quecksilbergefässe *a* der Durchkreuzungspunkt der Fäden im Beobachtungsfernrohr des Refractors auf die Mitte eines Interferenzstreifens eingestellt, darauf die Natriumflamme verkleinert und die verschiedenen Thermometer abgelesen. Nach einer nochmaligen Einstellung des Interferenzstreifens wurde der Stand der vier Quecksilber- und der zwei Wasserniveaus abgelesen und sodann die Quecksilbergefässe so weit verschoben, dass eine bestimmte Anzahl von Streifen durch das Fadenkreuz ging. Hierauf blieb der Apparat so lange unberührt, bis seit der ersten Einstellung 8 Minuten vergangen waren, und erst dann wurden dieselben Operationen, wie sie soeben beschrieben wurden, wiederholt.

Bezüglich einiger Control- und Hülfsbeobachtungen verweisen wir auf die oben erwähnte Arbeit von Zehnder.

2. Resultate.

In den folgenden Tabellen sind der Raumersparniss halber nur die Temperaturgrenzen ϑ_1 und ϑ_2 der beiden an den Enden des Troges befindlichen Thermometer und nicht

Tabelle I. Schwefelkohlenstoff; $m = 20$ Streifen.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
L	40,033	40,035	40,034	40,034	40,037	40,039	40,038	40,039	40,040	40,044	40,041	40,042	40,045	40,049	40,050
ϑ_1	5,41	7,94	9,31	9,66	12,51	12,79	13,78	15,96	17,40	18,21	18,40	19,31	22,65	28,30	29,25
	5,16	8,06	9,92	10,16	13,01	13,27	14,13	16,08	17,37	18,55	18,35	19,12	22,84	28,77	28,94
ϑ_2	5,47	7,93	9,08	9,33	12,48	12,78	13,75	15,88	17,33	18,27	18,33	19,28	22,63	28,32	29,23
	5,22	8,06	9,71	9,93	12,98	13,26	14,10	16,03	17,37	18,55	18,31	19,08	22,83	28,78	28,93
ϑ_m	5,44	7,93	9,20	9,55	12,50	12,78	13,76	16,04	17,38	18,24	18,37	19,30	22,64	28,31	29,24
p	37,35	36,60	35,68	36,30	35,45	17,76	17,59	34,90	34,47	(34,78)	34,23	34,38	33,47	32,23	32,18
	7,14	70	5,77	6,35	58	82	67	77	62	29	16	05	33	21	09
	7,10	28	5,69	6,16	39	71	60	85	51	15	32	04	47	14	22
	7,07	29	6,69	5,63	54	81	59	84	55	41	24	10	40	41	11
	6,98	47	6,24	5,89	54	66	61	93	59	53	48	14	41	30	27
	7,23	48	5,38	6,34	48	76	71	71	44	23	16	10	45	30	07
	7,13	41	6,48	6,21	55	86	59	76	50	44	10	20	48	20	14
	7,18	54	5,83	6,13	42	83	60	94	58	47	20	07	39	29	12
	6,97	38	6,21	6,19	42	63	65	76	50	35	41	20	53	31	17
	6,93	47	6,18	6,57	70	77	62	89	53	31	27	33,99	38	36	24
	6,97	61	6,52	5,82	37	58	61	77	53	35	36	34,32	57	33	26
	7,06	39	6,09	6,25	61	93	59	80	52	39	26	13	51	35	34
	6,97	49	6,97	6,31	57	93	66	76	56	29	30	07	48	35	34
	7,05	36	5,45	6,66	36	62	57	76	51	45	52	15	45	33	15
	6,89	47	6,90	5,98	56	79	66	95	42	38	24	08	48	41	15
	6,95	54	5,81	5,94	67	61	60	76	56	30	17	29	58	39	30
p_m	37,06	36,46	36,12	36,16	35,51	35,50	35,24	34,82	34,52	34,38	34,28	34,14	33,46	32,31	32,20
	±0,04	±0,03	±0,13	±0,07	±0,02	±0,04	±0,02	±0,01	±0,01	±0,03	±0,03	±0,02	±0,02	±0,03	±0,03

die einzelnen bei jeder Streifeneinstellung abgelesenen Temperaturen angegeben. ϑ_m bezeichnet eine dieser Temperaturen, auf welche alle darunter stehenden Werthe von p reducirt wurden, für welche also auch der Mittelwerth p_m gilt. Aus demselben Grunde enthalten die Tabellen nicht die Ablesungen der einzelnen Quecksilberstände, sondern die aus denselben berechneten, auf 0° reducirten Druckänderungen in Centimetern Hg (p), welche nöthig waren, um m Streifen durch das Fadenkreuz wandern zu lassen. Unter den Mittelwerthen p_m stehen die mittleren Fehler dieser Resultate. In der Zeile L ist die mittlere Länge der Versuchsröhren in Centimetern angegeben, welche der Temperatur ϑ_m entspricht. (S. Tab. I p. 32.)

Zu vorstehender Tabelle sind einige Erläuterungen nothwendig. Die Resultate stimmen alle sehr gut miteinander überein, obwohl die verschiedenen untersuchten Schwefelkohlenstoffsorten eine sehr verschiedene Reinheit besassen, und die Versuche zu sehr verschiedenen Zeiten an zwei Orten, zuerst in Giessen, später in Würzburg ausgeführt wurden. So sind die Versuche Nr. 8 und 12 zur Orientirung mit gewöhnlichem käuflichen Schwefelkohlenstoff ausgeführt, welchen der Drogist in Giessen anfänglich nicht verkaufen wollte, weil er durch langes Stehen in einem mangelhaft verschlossenen Gefäss stark gelb geworden war. Zu den übrigen in Giessen ausgeführten Versuchen Nr. 3, 4, 5, 7, 9, 11, 13, 14 und 15[1]) wurde ein schon länger als ein Jahr im Institut aufbewahrter Schwefelkohlenstoff verwendet, der von Trommsdorff in Erfurt bezogen war. Die in Würzburg zum Zweck des Anschlusses ausgeführten Versuche Nr. 1 und 2 waren ebenfalls mit gewöhnlichem käuflichem Schwefelkohlenstoff gemacht, und zwar stand bei all diesen Versuchen der Schwefelkohlenstoff noch mit dem den Druck übertragenden Wasser in directer Berührung, was bei allen späteren Versuchen nicht mehr geschah. Zu den Versuchen Nr. 6 und 10 benutzten wir einen Schwefelkohlenstoff, den Hr. Prof. E. Fischer die Güte hatte, für unsere Versuche besonders

1) Ueber diese Versuche wurde schon früher in den Ber. d. Oberh. Ges. f. Natur- u. Heilkunde **26.** p. 58. 1888 berichtet.

reinigen zu lassen. Um die Reinheit dieses Präparates bis zur wirklichen Ausführung der Beobachtungen zu erhalten, wurde folgendermaassen verfahren: Nachdem die Glasplatten der Versuchsröhren mit Hausenblase neu aufgekittet und getrocknet waren, strömte eine halbe Stunde lang Luft durch die noch warmen Röhren, dann blieben dieselben über Nacht verschlossen stehen. Am folgenden Tage wurden die Röhren zuerst nochmals während einer Stunde mit Luft getrocknet, dann zweimal mit dem reinen Schwefelkohlenstoff ausgespült und erst jetzt damit gefüllt.

Man ersieht schon aus den Werthen der Tabelle, besser aber noch aus der graphischen Darstellung der berechneten Aenderungen der Brechungsexponenten durch den Druck (Fig. 5), dass die verschiedene Reinheit der Substanz keinen merklichen Einfluss auf das Resultat hat. Auch spricht die gute Uebereinstimmung der Resultate von zu so sehr verschiedenen Zeiten gemachten Versuchen sehr zu Gunsten der Zuverlässigkeit unserer Apparate.

In der Tabelle II stehen unter Nr. 1, 3, 4, 5, 6, 8 und 9 die Resultate der mit thiophenfreiem von Kahlbaum in Berlin bezogenem Benzol gemachten Versuche. Die unter Nr. 1 aufgeführten Versuche lieferten stärker voneinander abweichende Werthe als die übrigen, weil die Beobachtungstemperatur dem Gefrierpunkt des Benzols sehr nahe liegt. Die Versuche Nr. 2 und 7 wurden mit einem von Merck in Darmstadt bezogenen aus Benzoësäure hergestellten Benzol ausgeführt. Die damit erhaltenen Werthe passen sehr gut in den Rahmen der übrigen für thiophenfreies Benzol gefundenen Werthe, sodass wir gar keine Abhängigkeit von der Darstellungsart des Benzols erkennen können; während Hr. Quincke für verschiedene Benzolsorten sehr verschiedene Werthe erhielt, die sogar verschieden ausfielen, je nachdem das Benzol in Glasröhren oder in Nickelröhren, gleich nach dem Einfüllen oder später untersucht wurde.

Die Versuchsreihen Nr. 10 und 11 wurden mit thiophenfreiem Benzol erhalten, während der Trog mit Schwefelkohlenstoff gefüllt war. Diese Versuche wurden gemacht, um die Frage zu entscheiden, ob eine kleine Verschiedenheit der Brechungsexponenten der Flüssigkeit in den Röhren und

Tabelle II. Benzol; $m = 20$ Streifen.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
L	40,033	40,034	40,038	40,043	40,043	40,044	40,044	40,047	40,051	40,034	40,044
ϑ_1	5,41	5,88	11,65	17,08	—	18,31	18,44	22,38	27,11	6,37	18,21
	5,53	6,01	12,26	16,95	—	18,23	18,27	22,36	27,08	6,29	18,33
ϑ_2	5,42	5,81	11,61	17,05	17,28	18,42	18,44	22,60	27,11	6,40	18,33
	5,51	6,00	12,21	16,94	17,06	18,33	18,29	22,55	27,07	6,30	18,46
ϑ_m	5,45	5,84	11,63	17,06	17,28	18,37	18,44	22,47	27,10	6,39	18,27
p	47,8	48,27	46,58	(45,73)	22,66	44,49	44,38	43,67	41,98	48,07	44,82
	48,6	12	51	5,27	55	85	70	66	2,53	7,91	61
	48,0	28	48	4,89	32	60	56	36	2,12	8,36	66
	48,4	18	60	5,46	30	63	49	77	2,39	8,00	60
	48,5	22	55	5,16	70	76	58	41	2,28	8,29	45,05
	50,3	30	55	5,26	52	57	54	50	1,99	8,05	44,49
	49,4	29	57	4,92	44	59	63	55	2,45	8,10	64
	49,4	19	63	5,09	39	55	62	43	2,16	7,85	82
	(Gefrier-	34	40	4,83	49	66	55	33	2,01	7,93	53
	punkt)	30	55	4,99	56	61	70	39	2,19	8,46	76
		38	58	4,73	42	62	51	43	2,18	7,77	37
		17	60	5,10	31	54	59	51	2,25	7,65	86
p_m	48,80	48,26	46,55	45,12	44,94	44,62	44,57	43,50	42,21	48,04	44,68
	±0,26	±0,02	±0,02	±0,10	±0,06	±0,02	±0,02	±0,04	±0,04	±0,07	±0,03

im Trog das Resultat merklich beeinflussen kann. Aus einem Vergleich der Ergebnisse dieser Reihen mit den übrigen geht hervor, dass ein derartiger Einfluss nicht zu befürchten ist. Bei den Versuchen mit theuren Flüssigkeiten (Propyl- und Butylalkohol) benutzten wir dieses Resultat, indem wir für den Trog eine Mischung aus Aethyl- und Amylalkohol wählten, deren Brechungsexponent dem der Versuchsflüssigkeit ungefähr gleich war.

Die nächsten Beobachtungen wurden mit über Natrium destillirtem Aethyläther von Kahlbaum ausgeführt.

Tabelle III. Aethyläther, $m = 20$ Streifen.

Nr.	1	2	3	4	5
L	40,032	40,040	40,044	40,044	40,052
ϑ_1	3,93 4,16	13,19 12,88	18,61 18,74	18,74 18,77	28,35 28,15
ϑ_2	3,97 4,16	13,23 12,89	18,66 18,79	18,81 18,86	28,43 28,22
ϑ_m	3,95	13,21	18,64	18,78	28,39
p	37,72	34,81	32,89	16,65	29,95
	81	83	70	46	29,89
	74	61	89	26	30,12
	75	69	92	28	30,20
	79	77	83	27	29,89
	74	72	77	39	29,86
	79	56	90	55	29,90
	66	70	97	46	29,88
	61	77	88	40	30,01
	77	71	33,09	47	29,88
	71	66	32,82	40	29,93
	64	67	89	52	29,97
				54	
				40	
				47	
				39	
p_m	37,73 ±0,02	34,71 ±0,02	32,88 ±0,03	32,86 ±0,06	29,96 ±0,03

Von allen untersuchten Flüssigkeiten ist es der Aethyläther, dessen Brechungsexponent am stärksten durch den Druck beeinflusst wird.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate für die verschiedenen von Kahlbaum bezogenen Alkohole.

Tabelle IV. Alkohole, $m = 16$ Streifen.

	Methylalkohol					Aethylalkohol 99,8 Proc.				Normal-Propylalkohol			
Nr.	1	2	3	4	5	1	2	3	4	1	2	3	4
L	40,037	40,044	40,044	40,049	40,052	40,035	40,043	40,044	40,052	40,035	40,044	40,044	40,051
ϑ_1	10,34 —	18,13 18,15	18,17 18,21	25,03 25,16	29,18 29,40	7,89 7,97	18,04 18,00	18,19 18,05	28,80 28,90	7,69 7,71	18,33 18,61	18,75 18,79	27,79 28,04
ϑ_2	10,37 10,27	18,20 18,23	18,24 18,27	25,12 25,28	29,23 29,48	7,85 7,93	18,04 18,00	18,20 18,04	28,83 28,91	7,70 7,72	18,37 18,62	18,79 18,84	27,84 28,05
ϑ_m	10,36	18,18	18,23	25,09	29,21	7,87	18,02	18,20	28,82	7,70	18,35	18,78	27,82
p	45,53	43,33	21,68	41,85	40,93	45,43	21,38	42,66	40,21	48,02	45,30	22,74	43,10
	53	63	76	81	91	24	31	80	25	8	30	39	3,30
	52	31	69	85	67	25	38	67	05	3	45	62	3,19
	50	44	77	93	73	33	29	80	12	7	44	63	3,30
	57	42	67	79	83	33	38	60	26	6	30	46	3,17
	48	41	67	82	97	29	42	72	15	2	33	66	3,18
	47	57	68	87	64	50	42	78	25	47,98	54	77	2,92
	54	59	72	85	31	04	41	76	14	48,04	39	43	3,06
	40	33	80	70	41,02	33	32	65	06	8	25	73	3,15
	30	57	73	89	40,99	27	39	63	10	5	38	57	3,33
	54	47	74	75	64	25	41	65	12	2	34	78	2,92
	56	47	76	82	43	35	36	86	26	1	53	58	2,90
p_m	45,50 ±0,02	43,46 ±0,03	43,44 ±0,03	41,83 ±0,02	40,76 ±0,05	45,30 ±0,03	42,75 ±0,03	42,72 ±0,02	40,17 ±0,02	48,03 ±0,01	45,38 ±0,02	45,23 ±0,05	43,13 ±0,05

Tabelle IV. Alkohole, $m = 16$ Streifen. (Fortsetzung.)

	Normal-Butylalkohol			Isopropylalkohol				Isobutylalkohol			Amylalkohol			
Nr.	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	1	2	3	4
L	40,034	40,044	40,053	40,036	40,043	40,044	40,053	40,032	40,044	40,052	40,033	40,043	40,043	40,052
ϑ_1	6,04	18,27	30,50	8,15	18,04	18,15	29,72	3,92	18,92	28,91	5,27	17,80	18,13	29,26
	—	18,71	30,77	8,31	18,14	18,25	29,79	3,93	19,12	29,32	5,48	17,72	17,85	28,91
ϑ_2	6,01	18,30	30,52	8,20	18,07	18,22	29,76	3,86	18,97	28,95	5,19	17,84	18,10	29,30
	6,47	18,84	30,78	8,33	18,20	18,32	29,84	3,88	19,16	29,37	5,40	17,74	17,85	28,93
ϑ_m	6,02	18,29	30,51	8,18	18,06	18,19	29,74	3,90	18,95	28,93	5,23	17,82	18,11	29,28
p	49,81	46,59	43,81	45,97	43,39	21,59	40,51	46,90	43,20	40,87	48,75	22,90	45,67	43,19
	53	65	34	6,01	21	66	38	6,59	31	93	78	78	64	01
	77	60	44,05	6,02	31	59	19	7,13	27	95	93	73	84	39
	88	74	43,88	5,97	34	57	57	6,88	35	98	88	81	72	05
	65	46	70	6,07	33	62	18	6,85	29	89	82	77	66	21
	64	71	73	5,97	29	67	35	6,90	17	97	78	79	73	23
	73	64	82	6,07	35	62	27	6,74	28	90	84	80	65	42,94
	69	72	71	5,94	30	69	40	6,99	24	87	78	92	68	43,04
	52	70	92	6,08	31	70	25	7,06	37	98	84	87	70	07
	63	66	44,07	6,25	38	68	28	6,65	18	41,00	75	86	63	23
	74	70	43,42	5,86	32	61	33	un-	57	40,90	86	93	75	42,88
	67	80	98	5,99	30	70	31	dicht!	20	91	87	79	61	42,90
p_m	49,69 ±0,03	46,66 ±0,02	43,79 ±0,04	46,02 ±0,02	43,32 ±0,01	43,30 ±0,03	40,34 ±0,03	46,87 ±0,04	43,29 ±0,02	40,93 ±0,01	48,82 ±0,01	45,66 ±0,04	45,69 ±0,02	43,09 ±0,05

Von allen oben mitgetheilten Beobachtungsreihen zeigt die Nr. 1 mit Normalpropylalkohol die beste Uebereinstimmung der einzelnen Werthe untereinander; die grösste dort vorkommende Abweichung eines Werthes von p vom Mittelwerthe p_m entspricht einem Fehler in der Einstellung des Fadenkreuzes von ca. $^1/_{60}$ Streifenbreite. Die schlechteste Uebereinstimmung findet man in den Versuchen beim Gefrierpunkt des Benzols, wo die Abweichung einem Einstellungsfehler von einer halben Streifenbreite entspricht. Im allgemeinen kann man sagen, dass die Versuche bei den extremen Temperaturen eine schlechtere Uebereinstimmung aufweisen als die anderen; ein Resultat, das in Anbetracht von dem, was oben über die Art der Herstellung dieser Temperaturen gesagt wurde, nicht befremden wird.

Die Versuche mit Sonnenlicht sind wie oben bereits bemerkt, infolge ungünstiger Lichtverhältnisse sehr unvollständig geblieben; wir mussten uns mit den wenigen noch in Giessen erhaltenen Versuchen begnügen. Die Genauig-

Tabelle V. Wasser. *B. D. F.*-Linien. $L = 40{,}041$ cm.

	B				*D*	*F*			
Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
m	8	10	10	8	10	8	10	10	8
ϑ_1	17,56	18,41	18,41	18,56	18,41	17,56	18,41	18,41	18,51
	17,61	18,41	18,41	18,51	18,41	17,56	18,41	18,41	18,56
ϑ_2	17,56	18,36	18,37	18,48	18,37	17,53	18,36	18,37	18,46
	17,58	18,36	18,37	18,43	18,37	17,53	18,36	18,37	18,55
ϑ_m	17,60	18,39	18,39	18,49	18,39	17,54	18,39	18,39	18,50
p	68,2	86,9	85,7	69,1	72,1	48,2	60,1	59,1	47,0
	68,9	87,4	85,6	70,1	73,7	48,3	60,5	59,2	49,2
	69,3	85,2	86,1	69,0	73,3	48,1	59,6	59,9	48,8
	70,4	86,0	86,2	67,9	73,1	47,9	59,8	60,4	49,0
	67,9			68,1		47,8			48,1
	68,8			69,4		48,6			47,6
	69,4			68,7		47,5			48,4
	66,9			69,1		48,0			47,4
						47,3			48,0
						47,4			48,8
						47,6			46,4
						47,7			48,0
p_m	68,72	86,38	85,90	68,93	73,05	47,87	60,00	59,65	48,06

keit jener Versuche steht wegen dieser Verhältnisse und der Anwendung eines nicht ganz zweckentsprechenden Spectroskops gegen die der Versuche mit Natriumlicht weit zurück. Indessen haben die Resultate doch einen Werth, weil man aus denselben mit Sicherheit entnehmen kann, in welchem Sinn die Dispersion des Wassers und des Schwefelkohlenstoffs durch Druck geändert wird.

In der Tabelle V und VI sind die Resultate dieser Beobachtungen enthalten. In Anbetracht der meistens geringen Zahl von Versuchen sind die Werthe der mittleren Fehler der Resultate nicht berechnet.

Tabelle VI. Schwefelkohlenstoff. *B.D.F.*-Linien.
$L = 40{,}038$ cm; $m = 20$ Streifen.

	B	*D*	*F*
Nr.	1	2	3
ϑ_1	14,91 15,00	15,03 15,04	15,00 15,03
ϑ_2	14,86 14,93	14,98 14,98	14,93 14,98
ϑ_m	14,92	15,01	14,98
p	41,6 42,2 41,7 41,5	34,6 34,9	27,5 27,2 27,6 27,1
p_m	41,75	34,75	27,35

In der Tabelle VII sind alle Resultate p_m für Natriumlicht nach Reduction auf 45° Breite und Meereshöhe, und nach Anbringung einer kleinen Correction wegen der stattgefundenen Veränderung der Maassstäbe am Druckapparat mit den zugehörigen Temperaturen ϑ_m zusammengestellt. Daneben stehen die Werthe der Aenderung des Brechungsexponenten $n_1 - n$ durch den Druck einer Atmosphäre, berechnet nach der Formel $n_1 - n = (76 . m . \lambda)/(p . L)$, in welcher für λ die von Hrn. Rowland gefundenen Wellenlängen im luftleeren Raum benutzt wurden; nämlich:

λ der *B*-Gruppe $= 68{,}76 . 10^{-6}$ cm
λ der *D*-Gruppe $= 58{,}95 . 10^{-6}$ cm
λ der *F*-Linie $= 48{,}63 . 10^{-6}$ cm

Die hinter den Werthen von $n_1 - n$ stehenden Zahlen bedeuten die mittleren Fehler von $n_1 - n$ unter der Voraussetzung, dass alle zur Berechnung von $n_1 - n$ benutzten Werthe mit Ausnahme der Drucke p fehlerfrei sind.

Die Werthe für Wasser sind der früheren Arbeit von Zehnder[1]) entnommen und der Vollständigkeit halber hier mit aufgeführt.

Tabelle VII.

Natriumlicht.

Wasser.

ϑ_m	p_m	$(n_1 - n)\,10^6$
−0,78°	44,61 cm	16,91 ± 0,01
+0,06	44,20 „	16,87 3
0,42	44,44 „	16,78 2
1,05	45,21 „	16,68 1
2,62	45,69 „	16,51 1
2,67	45,65 „	16,52 2
2,92	45,76 „	16,48 2
3,10	45,89 „	16,44 2
4,95	46,39 „	16,26 2
8,95	47,52 „	15,87 2
9,00	47,40 „	15,91 2
13,05	48,47 „	15,56 3
13,28	48,45 „	15,56 2
17,83	49,42 „	15,26 1
18,01	49,43 „	15,26 1
18,03	49,45 „	15,25 1
23,27	50,36 „	14,97 2

Schwefelkohlenstoff.

ϑ_m	p_m	$(n_1 - n)\,10^6$
5,44°	37,06 cm	60,39 ± 0,06
7,93	36,47 „	61,35 5
9,20	36,14 „	61,93 22
9,55	36,18 „	61,90 10
12,50	35,53 „	63,01 3
12,78	35,51 „	63,03 8
13,76	35,26 „	63,47 3
16,04	34,84 „	64,24 2
17,38	34,53 „	64,80 2
18,24	34,38 „	65,08 6
18,37	34,28 „	65,28 6
19,30	34,16 „	65,51 5
22,64	33,48 „	66,83 4
28,31	32,33 „	69,21 6
29,24	32,22 „	69,43 5

Benzol.

ϑ_m	p_m	$(n_1 - n)\,10^6$
5,45°	48,81 cm	45,85 ± 0,25 [2])
5,84	48,27 „	46,36 2
11,63	46,56 „	48,06 2
17,06	45,13 „	49,57 11
17,28	44,95 „	49,78 3
18,37	44,64 „	50,13 3
18,44	44,58 „	50,20 2
22,47	43,51 „	51,42 5
27,10	42,22 „	52,98 5

Aethyläther.

ϑ_m	p_m	$(n_1 - n)\,10^6$
3,95°	37,74 cm	59,31 ± 0,03
13,21	34,72 „	64,45 4
18,64	32,89 „	68,03 6
18,78	32,87 „	68,07 13
28,39	29,97 „	74,65 8

1) Zehnder, Wied. Ann. 34. p. 91. 1888.
2) Unsicher wegen der Nähe des Gefrierpunktes.

Methylalkohol.

ϑ_m	p_m	$(n_1 - n)\,10^6$
10,36°	45,51 cm	39,34 ± 0,02
18,18	43,47 „	41,18 3
18,23	43,45 „	41,19 3
25,09	41,84 „	42,78 2
29,21	40,77 „	43,90 6

Aethylalkohol 99,8 Proc.

ϑ_m	p_m	$(n_1 - n)\,10^6$
7,87°	45,31 cm	39,52 ± 0,02
18,02	42,76 „	41,86 3
18,20	42,73 „	41,89 2
28,82	40,18 „	44,55 2

Propylalkohol.

ϑ_m	p_m	$(n_1 - n)\,10^6$
7,70°	48,04 cm	37,27 ± 0,01
18,35	45,39 „	39,44 2
18,78	45.24 „	39,57 5
27,82	43,14 „	41,48 4

Isopropylalkohol.

ϑ_m	p_m	$(n_1 - n)\,10^6$
8,18°	46,03 cm	38,89 ± 0,01
18,06	43,33 „	41,32 1
18,19	43,31 „	41,33 3
29,74	40,35 „	44,36 3

Butylalkohol.

ϑ_m	p_m	$(n_1 - n)\,10^6$
6,02°	49,71 cm	36,02 ± 0,02
18,29	46,67 „	38,35 2
30,51	43,80 „	40,87 4

Isobutylalkohol.

ϑ_m	p_m	$(n_1 - n)\,10^6$
3,90°	46,88 cm	38,19 ± 0,03
18,95	43,30 „	41,34 2
28,93	40,94 „	43,72 1

Amylalkohol.

ϑ_m	p_m	$(n_1 - n)\,10^6$
5,23°	48,83 cm	36,67 ± 0,01
17,82	45,67 „	39,19 3
18,11	45,70 „	39,17 2
29,28	43,10 „	41,52 4

Die Werthe der Aenderung des Brechungsexponenten durch den Druck einer Atmosphäre, $(n_1 - n)\,10^6$, sind in der Fig. 5, Taf. I als Ordinaten mit den zugehörigen Temperaturen als Abscissen eingetragen. Alle Curven kehren ihre convexe Seite gegen die Abscissenaxe; die Curven für Wasser und Aether sind am stärksten convex, die übrigen verlaufen fast geradlinig, sodass für die betreffenden Flüssigkeiten die Aenderung des Brechungsexponenten pro Atmosphäre nahezu als eine lineare Function der Temperatur betrachtet werden kann.[1])

1) Der Werth für Isobutylalkohol bei 3,90° ist als unsicher wegen der gegen Ende der Beobachtungen gefundenen Undichtigkeit des Apparates nicht mit eingetragen; ebenso fehlt in der Figur der Werth für Benzol bei 5,45°, weil wahrscheinlich ein Theil des Benzols fest war.

Zum Nachweis der Aenderung der Dispersion von Wasser und Schwefelkohlenstoff haben wir die Resultate der entsprechenden Beobachtungen in der folgenden Tabelle VIII in gleicher Weise wie in Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VIII. Sonnenlicht.

Wasser.

Lichtart	ϑ_m	p_m	$(n_1 - n)\,10^6$
B	17,60°	68,72 cm	15,19
	18,39	86,14 „	15,12
	18,49	68,93 „	15,22
D	18,39	Interp. aus Tab. VII	15,23
F	17,54°	47,87 cm	15,43
	18,39	59,83 „	15,43
	18,50	48,06 „	15,36

Schwefelkohlenstoff.

Lichtart	ϑ_m	p_m	$(n_1 - n)\,10^6$
B	14,92°	41,95 cm	62,2
D	15,01	Interp. aus Tab. VII	63,9
F	14,98	27,35 cm	67,4

Aus diesen Beobachtungen geht mit Sicherheit hervor, dass die Dispersion $n_f - n_b$ beider Flüssigkeiten durch Druck vergrössert wird; ob auch die „dispergirende Kraft“ $(n_f - n_b)/(n_b - 1)$ sich geändert hat, ist eine Frage, zu deren definitive Beantwortung die Genauigkeit der Versuche nicht ausreichend ist.

Zum Schluss möchten wir noch einige ergänzende Beobachtungen mittheilen.

Um zu prüfen, ob die von Hrn. Quincke insbesondere bei Aethyläther beobachtete Abhängigkeit der durch die Druckeinheit erzeugten Aenderung des Brechungsexponenten vom Druck in der That in nachweisbarem Betrage vorhanden ist, wurden mit verschiedenen Flüssigkeiten Versuche mit nur einer Röhre ausgeführt. Es ist nämlich leicht einzusehen, dass bei den beschriebenen Versuchen mit zwei Röhren ein derartiger Einfluss des Druckes sich nicht bemerkbar zu machen braucht, dass dagegen bei Anwendung nur einer Röhre eine solche Abhängigkeit gefunden werden müsste.

Die Resultate dieser Versuche sind in den obigen Tabellen mit enthalten. Die darauf bezüglichen Werthe von p sind halb so gross als die anderen, da nur die halbe Anzahl von Streifen das Fadenkreuz passirte; der besseren Vergleichung wegen sind aber die Mittelwerthe aus diesen Drucken,

sammt ihren Fehlern mit zwei multiplicirt unter p_m in den Tabellen I bis IV aufgenommen.

In der folgenden Tab. IX sind alle Beobachtungen mit einer Röhre nochmals zusammengestellt.

Tabelle IX.

Substanz	Schwefelkohlenstoff		Benzol	Aethyläther	Methylalkoh.
ϑ_m	13,76°	12,78°	17,28°	18,78°	18,23°
p Kleinere Drucke	17,60 cm	17,76 cm	22,66 cm	16,65 cm	21,68 cm
	66 „	82 „	55 „	46 „	76 „
	57 „	71 „	32 „	26 „	69 „
	66 „	81 „	30 „	28 „	77 „
	59 „	66 „	70 „	27 „	67 „
	61 „	76 „	52 „	39 „	67 „
	62 „	86 „		55 „	
	65 „	63 „		46 „	
Mittel	17,62 „	17,78 „	22,51 „	16,42 „	21,71 „
p Grössere Drucke	17,60 cm	17,63 cm	22,44 cm	16,40 cm	21,68 cm
	59 „	77 „	39 „	47 „	72 „
	71 „	58 „	49 „	40 „	80 „
	61 „	93 „	56 „	52 „	73 „
	59 „	93 „	42 „	54 „	74 „
	60 „	62 „	31 „	40 „	76 „
	67 „	79 „		47 „	
	59 „	61 „		39 „	
Mittel	17,62 „	17,73 „	22,44 „	16,45 „	21,74 „

Substanz	Aethylalkohol	Norm.Propylalk.	Isopropylalk.	Amylalkohol
ϑ_m	18,02°	18,78°	18,19°	17,82°
p Kleinere Drucke	21,38 cm	22,74 cm	21,59 cm	22,90 cm
	31 „	39 „	66 „	78 „
	38 „	62 „	59 „	73 „
	29 „	63 „	57 „	81 „
	38 „	46 „	62 „	77 „
	42 „	66 „	67 „	79 „
Mittel	21,36 „	22,58 „	21,62 „	22,79 „
p Grössere Drucke	21,42 cm	22,77 cm	21,62 cm	22,80 cm
	41 „	43 „	69 „	92 „
	32 „	73 „	70 „	87 „
	39 „	57 „	68 „	86 „
	41 „	78 „	61 „	93 „
	36 „	58 „	70 „	79 „
Mittel	21,38 „	22,64 „	21,67 „	22,86 „

Die Werthe von p sind in je zwei Gruppen getheilt; in der ersteren befinden sich die bei kleineren, in der zweiten die bei grösseren Drucken erhaltenen Werthe. Alle in einer Columne stehenden Werthe von p gehören zu einer fortlaufenden Beobachtungsreihe, die in der früher beschriebenen Weise erhalten wurde. Vergleicht man die Mittelwerthe der ersteren mit denen der zweiten Gruppe, so erkennt man, dass das Verhältniss der Streifenverschiebung zu den dazu nöthigen Druckänderungen innerhalb unserer Druckgrenzen constant ist; denn es dürfte gewagt erscheinen, aus den kleinen Abweichungen von dieser Regel auf die Ungültigkeit derselben zu schliessen. Jedenfalls ist der Schluss, zu dem man bei Betrachtung der Quincke'schen Versuche mit Aethyläther kommen könnte, dass nämlich innerhalb derselben Druckgrenzen, wie wir sie anwandten, das genannte Verhältniss bis zu 30 Proc. mit dem Druck variirt, ganz und gar falsch. —

Eine Versuchsreihe mit Wasser in der Nähe von 0° und Natriumlicht wurde noch ausgeführt, weil die früheren Versuche von Zehnder mit Glasröhren bezüglich der Bestimmung der Temperaturen, namentlich der tieferen, nicht völlig sicher erschienen. Wir erhielten mit destillirtem, vorher ausgekochtem Wasser folgende Reihe.

Tabelle X. Wasser. $m = 7$ Streifen, $L = 40{,}029$ cm.

ϑ_1 =	0,01 —								
ϑ_2 =	0,01 0,03								
ϑ_m =	0,02								
p =	46,72	46,84	46,83	47,05	46,73	46,61	46,69	46,64	
					47,01	46,93	46,68	46,71	cm
p_m =	46,79 ± 0,04 cm.								

Berechnet man aus dieser Tabelle den Werth $(n_1 - n)10^6$ für Wasser von 0,02°, so findet man: $16{,}74 \pm 0{,}01$, während durch Interpolation aus den früheren Versuchen für diese Temperatur sich 16,81 ergibt. Folglich ist diese Temperatur in der That seiner Zeit mit dem noch ziemlich primitiven Apparat nicht genau genug bestimmt worden, indessen ist der begangene Fehler, wie man sieht, klein.

Die bisher mitgetheilten optischen Beobachtungen wurden von L. Zehnder ausgeführt.

B) Brechungsexponenten.

Brechungsexponent einer Substanz für eine bestimmte Lichtart sei der Werth des Verhältnisses $\sin i / \sin r$ beim Uebergang des Lichtes aus dem luftleeren Raum in die betreffende Substanz. Von den in dem vorhergehenden Abschnitte erwähnten Flüssigkeiten wurde der Brechungsexponent für Natriumlicht (Mitte der beiden Na-Linien) mit Hülfe eines ausgezeichneten Brunner'schen Goniometers, dessen mit vier Nonien versehener Theilkreis Ablesungen bis auf 3 Sec. gestattet, und eines Steinheil'schen Flüssigkeitsprismas bestimmt. Bezüglich des letzteren ist zu erwähnen, dass das ältere, in der hiesigen Sammlung vorhandene Prisma wegen mangelhaftem Planparallelismus der angesprengten Verschlussplatten unbrauchbar war, und dass ein zweites, erst nachdem es wegen desselben Fehlers Hrn. Steinheil zurückgesandt und von ihm verbessert war, den Anforderungen, die beim Gebrauch eines so guten Goniometers zu stellen sind, genügte. Die Durchbohrung dieses zweiten Prismas ist 2,7 cm weit; mittelst eines gut schliessenden Korkes ist ein in $^1/_5{}^0$ getheiltes Thermometer eingesetzt, welches vorher mit dem Normalquecksilberthermometer verglichen war. Die Verschlussplatten mussten während der Untersuchung nur einmal abgenommen und neu aufgesetzt werden.

Der brechende Winkel des Prismas wurde dreimal, vor, während und am Schlusse der Untersuchung mit Hülfe eines Gauss'schen Oculares bestimmt; die drei resp. Werthe sind:

$$59^0\ 41'\ 15''; \quad 59^0\ 41'\ 16''; \quad 59^0\ 41'\ 14''$$

bei Temperaturen, die zwischen 17° und 19° liegen.

Das in bekannter Weise sorgfältig justirte Goniometer stand in einem grossen Beobachtungsraume, dessen Temperatur sich nur wenig und regelmässig änderte; die Flamme des Bunsen'schen Brenners brannte nie länger als zur Einstellung des Fernrohres auf die Doppellinie nöthig war, der Beobachter verweilte möglichst kurze Zeit in dem Raume

und die definitive Einstellung des Prismas auf das Minimum der Ablenkung fand erst statt, nachdem das frisch gefüllte Prisma in ungefähr richtiger Stellung während einiger Stunden auf dem Prismentische gestanden hatte. Auch wurde nach jeder Drehung des Prismentisches eine Zeit lang gewartet, bis das Fernrohr auf die Doppellinie definitiv eingestellt wurde. Diese Vorsichtsmaassregeln sind nöthig, wenn die Flüssigkeit im Glaskörper des Prismas überall gleiche Temperatur haben und ein vollständig scharfes Spaltbild erhalten werden soll.

Der Ablenkungswinkel wurde aus vier Stellungen des Fernrohres bestimmt, indem dasselbe einmal links, dann zweimal rechts und schliesslich wiederum links von der Richtung des nicht abgelenkten Lichtes eingestellt wurde. Zu jeder Einstellung wurde die Temperatur der Flüssigkeit gemessen; die grösste während der vier Einstellungen vorkommende Aenderung betrug 0,1°.

Dass stets frische, dem Vorrath entnommene Flüssigkeiten benutzt wurden, braucht wohl kaum erwähnt zu werden.

In der folgenden Tabelle sind diese Einstellungen, die daraus abgeleiteten Winkel der minimalen Ablenkung und die Temperaturen enthalten, und zwar ist der Kürze halber unter der Einstellung das Mittel aus je zwei Einstellungen auf derselben Seite angegeben; ebenso ist unter Temperatur das auf 0,05° abgerundete Mittel der vier beobachteten Temperaturen zu verstehen.

Tabelle XI.

Flüssigkeiten	Einstellung links	Einstellung rechts	Ablenkungswinkel	Temp.
Wasser	154°58′ 19″	108° 6′ 42″	23°45′ 49″	19,40°
Gerein. Schwefelkohlenstoff	180 11 37	82 53 23	48 39 7	18,10
	180 11 54	82 53 6	48 39 24	18,05
Benzol a. Benzoësäure . .	168 38 32	94 26 28	37 6 2	17,90
Thiophenfreies Benzol . .	168 37 42	94 27 17	37 5 13	18,10
Aethyläther (über Na dest.)	156 35 51	106 29 0	25 3 26	16,85
Methylalkohol	154 42 25	108 22 32	23 9 57	17,60
Aethylalkohol 99,8 Proc.	157 9 45	105 55 14	25 37 16	19,55
	157 10 40	105 54 10	25 38 15	19,05
n. Propylalkohol	159 5 50	103 59 4	27 33 23	17,60
Isopropylalkohol	158 33 30	104 31 28	27 1 1	17,45
n. Butylalkohol	160 12 25	102 52 27	28 39 59	17,50
Isobutylalkohol	159 54 45	103 10 20	28 22 13	18,10
Amylalkohol (Gährungs-) .	160 51 38	102 13 27	29 19 6	17,60

Mit Schwefelkohlenstoff und Aethylalkohol sind je zwei Bestimmungen jedesmal an zwei aufeinander folgenden Tagen gemacht; das mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllte Prisma war von einem Tag bis zum folgenden auf dem Prismentisch stehen geblieben. Aus der guten Uebereinstimmung der an zwei verschiedenen Tagen gefundenen Werthe ist zu schliessen, dass das Prisma durch den Kork in genügender Weise verschlossen war.

Für die Einstellung des Fernrohrs auf das nicht abgelenkte Licht erhielten wir 131° 32′ 28″ und ein zweites mal 131° 32′ 30″.

Aus den Würzburger meteorologischen Beobachtungen ergibt sich, dass der Barometerstand an den Tagen, wo die obigen Messungen ausgeführt wurden, wenig um den Mittelwerth 74,5 schwankte; die Temperatur im Beobachtungsraum war stets wenig von 18° verschieden, sodass wir als Brechungsexponent der Luft den Werth $1{,}0_3 27$ annehmen können. Aus all diesen Werthen ergibt sich nun die folgende Tab. XII.

Tabelle XII. Brechungsexponenten für Na-Licht.[1])

Flüssigkeiten	Brechungsexponent	Temp.
Wasser	1,33345	19,40°
Gerein. Schwefelkohlenstoff	1,62965	18,10
	1,62970	18,05
Benzol a. Benzoësäure	1,50297	17,90
Thiophenfreies Benzol	1,50281	18,10
Aethyläther (üb. Na dest.)	1,35465	16,85
Methylalkohol	1,32997	17,60
Aethylalkohol 99,8 Proc.	1,36195	19,55
	1,36217	19,05
n. Propylalkohol	1,38677	17,60
Isopropylalkohol	1,37985	17,45
n. Butylalkohol	1,40075	17,50
Isobutylalkohol	1,39703	18,10
Amylalkohol (Gährungs-)	1,40893	17,60

Die obigen Werthe stimmen zum grössten Theil sehr gut mit den von anderen Beobachtern gefundenen überein; auch hätten wir in Anbetracht der Thatsache, dass sorgfältige Beobachter die Brechungsexponenten unserer Flüssigkeiten bereits bestimmt haben, keinen Grund gehabt zu einer Wiederholung dieser Messungen, wenn wir keinen Werth

1) Mitte der Na-Linien.

darauf gelegt hätten, die verschiedenen Constanten von denselben Flüssigkeiten zu bestimmen.

C. Die Beer'sche und die Lorentz'sche Formel.

In einer früheren Arbeit [1]) ist, wie bereits eingangs erwähnt, der eine von uns zu dem Resultat gekommen, dass der Zusammenhang der durch Druck bewirkten Aenderung des Brechungsexponenten und der Dichte des Wassers durch die Beer'sche Formel $(n-1)/d = \text{const.}$ fast genau, dagegen viel weniger gut durch den Lorentz'schen Ausdruck $(n^2-1)/(n^2+2) \,.\, 1/d = \text{const.}$ dargestellt werden kann. Ohne uns auf eine Prüfung anderer, ähnlicher Ausdrücke (Newton, Ketteler etc.) einzulassen, möchten wir die Frage beantworten, welche der beiden speciell genannten Formeln unseren Resultaten am besten entspricht. Wir haben zu diesem Zweck mit Hülfe jener Formeln aus den Resultaten der vorliegenden Arbeit die Compressibilität der Flüssigkeiten μ_1 resp. μ_2 berechnet und diese mit der direct beobachteten Compressibilität [2]) μ zusammengestellt. In dieser Weise ist die untenstehende Tabelle XIII entstanden.

Tabelle XIII.

Flüssigkeiten	Temp.	Compressibilität beob. $\mu \,.\, 10^6$	n. Beer $\mu_1 \,.\, 10^6$	n. Lorentz $\mu_2 \,.\, 10^6$	$(\mu_1-\mu)\, 10^6$	$(\mu_2-\mu)\, 10^6$
Wasser	17,95°	46,2	45,7	41,5	− 0,5	−4,7
Gereinigt. Schwefelkohlenstoff . . .	18,05	89,5	103,3	82,5	+13,8	−7,0
Thiophenfr. Benzol .	17,90	91,7	99,4	84,1	+ 7,7	−7,6
Aethyläther (üb. Na destillirt)	8,15	163,8	171,4	154,0	+ 7,6	−9,8
Methylalkohol . . .	17,60	119,5	124,4	113,0	+ 4,9	−6,5
Aethylalkohol 99,8%	19,30	111,4	116,5	104,6	+ 5,1	−6,8
n-Propylalkohol . .	17,60	96,9	101,6	90,3	+ 4,7	−6,6
Isopropylalkohol . .	17,45	103,2	108,4	96,6	+ 5,2	−6,6
n-Butylalkohol . .	17,50	90,5	95,3	84,2	+ 4,8	−6,3
Isobutylalkohol . .	18,10	98,4	103,7	91,8	+ 5,3	−6,6
Amylalkohol (Gährungs-)	17,60	90,4	95,7	84,3	+ 5,3	−6,1

Die μ, μ_1, μ_2 gelten für die in der zweiten Columne

1) Zehnder, Wied. Ann. **34.** p. 91. 1888.

2) Röntgen, Wied. Ann. **44.** p. 1. 1891.



stehenden Temperaturen, und zwar sind die Werthe für die meisten Flüssigkeiten auf die Temperatur reducirt, bei welcher der Brechungsexponent bestimmt wurde. Dieses Verfahren ist einwurfsfrei, namentlich weil es sich fast überall um kleine Aenderungen der betreffenden Werthe handelt. Nur bei Aethyläther war eine grössere Reduction nöthig, und sind die μ_1 und μ_2 für die Temperatur berechnet, bei welcher die Compressibilität beobachtet wurde, denn es gelang nicht für Aethyläther die Compressibilität bei mehr als einer Temperatur zu bestimmen.[1]) Zu dieser Reduction haben wir, ausgehend von dem von uns bei 16,85° bestimmten Brechungsexponenten, den von Landolt[2]) in Uebereinstimmung mit Lorenz[3]) gefundenen Werth der Aenderung des Brechungsexponenten des Aethyläthers mit der Temperatur (0,00058 für 1°) benutzt. Die Sicherheit der so erhaltenen Werthe dürfte wohl kaum geringer sein, als die der übrigen.

Aus dieser Tabelle geht mit Sicherheit hervor, dass weder die Beer'sche noch die Lorentz'sche Formel die durch Druck erzeugte Aenderung des Brechungsexponenten der untersuchten Flüssigkeiten mit einer innerhalb der Fehlergrenze der Versuche liegenden Genauigkeit darstellt. In fast allen Fällen, nur nicht beim Wasser, liegt der wirkliche Werth zwischen den beiden sich aus diesen Formeln ergebenden.

Zu demselben Resultat kommt man, wenn man die Rechnungen für tiefere Temperaturen anstellt. Die darauf bezüglichen Werthe sind in der obigen Tabelle nicht enthalten, weil die Aenderung des Brechungsexponenten mit der Temperatur von uns nicht bestimmt wurde. Für die erwähnte Rechnung muss man deshalb die von anderen Beobachtern gefundenen Temperaturcoëfficienten der Brechungsexponenten benutzen.

Schreibt man die Lorentz'sche Gleichung in ihrer ursprünglichen Gestalt: $(K-1)/(K+2).1/d = \text{const.}$, wo K die Dielectricitätsconstante des betreffenden Körpers bedeutet, so wäre es immerhin noch möglich, dass diese Beziehung

1) Röntgen, Wied. Ann. 44. p. 9 u. 10. 1891.
2) Landolt und Börnstein, Tabellen p. 211.
3) Landolt und Börnstein, Tabellen p. 207.

der Wirklichkeit entspräche. Nimmt man dies einmal an, so gelangt man für die Flüssigkeiten mit hoher Dielectricitätsconstante zu einer bemerkenswerthen Folgerung; man findet nämlich, dass die Dielectricitätsconstante durch Druck sehr bedeutend geändert werden müsste im Vergleich zu der Aenderung, welche die Dichte des Körpers durch Druck erfährt. So ergibt sich z. B. mit Benutzung der von Cohn und Arons und Tereschin gefundenen Werthe von K folgende

Procentische Aenderung pro Atmosphäre von:

	K	d
Wasser	0,12	0,005
Methylalkohol . . .	0,13	0,012
Aethylalkohol . . .	0,10	0,011
Amylalkohol	0,05	0,009

Bei Wasser müsste somit die Dielectricitätsconstante ca. 25 mal stärker durch den Druck beeinflusst werden, als die Dichte, oder was dasselbe ist, als die in der Volumeneinheit enthaltene Anzahl von Molecülen. Bei den drei ersten Flüssigkeiten wäre die Aenderung von K so beträchtlich, dass man sie bei Drucken von 100 bis 500 Atm. sicher finden müsste, wenn auch die Methoden zur Bestimmung der Dielectricitätsconstante noch bei Weitem nicht den Grad von Genauigkeit erreicht haben, wie die zur Bestimmung der Brechungsexponenten.

Die Lorentz'sche Beziehung ist übrigens keine nothwendige Consequenz der Maxwell'schen Theorie; sie ist mit Hülfe von gewissen Vorstellungen über das Verhalten des Aethers und der Körpermolecüle entstanden, die von Maxwell nicht eingeführt wurden.

Würzburg, Phys. Inst., Juni 1891.

III. *Ueber den Einfluss der Capillarität auf die Gleichgewichtsverhältnisse schwimmender Körper; von Th. Lohnstein.*[1])

Die Untersuchungen Wilhelmy's[2]) haben bekanntlich ergeben, dass die Gleichgewichtsverhältnisse von in Flüssigkeiten eingetauchten Körpern durch die Capillaritätstheorie nicht in voller Strenge dargestellt werden. Die eine der Abweichungen von der Theorie, welche Wilhelmy nachgewiesen zu haben glaubte, der Einfluss der Krümmung der Oberfläche des eingetauchten Körpers, lässt sich jedoch sehr wahrscheinlich als Folge mangelhafter Versuchsberechnung hinstellen[3]), die zweite, der Einfluss der Grösse der Benetzungsfläche des Körpers, welchen Wilhelmy — wie durch Röntgen[4]) und Schleiermacher[5]) überzeugend dargethan, irrthümlich — auf eine Oberflächenverdichtung der Flüssigkeit seitens des festen Körpers zurückführen zu müssen glaubte, ist bis jetzt noch nicht befriedigend erklärt.

In der That existiren noch anderweitige Versuche, welche

---

1) Nach seiner Inauguraldissertation für die Annalen vom Verfasser bearbeitet.

2) Wilhelmy, Pogg. Ann. **119.** p. 177. 1863; **121.** p. 44. 1864; **122.** p. 1. 1864.

3) Vgl. des Verf. Dissertation, p. 25. Anm. Vollständig scheint mir allerdings auch diese Frage noch nicht erledigt zu sein, da Versuche mit so kleinen Capillardurchmessern, wie sie z. B. Simon (Ann. de chim. et de phys. (3) **32.** 1851) anwandte, in grösserem Maassstabe seitdem nicht wiederholt worden sind. Volkmann's Versuche (Wied. Ann. **11.** p. 177. 1880) sind nicht geeignet, die Frage zu entscheiden, da er die Dimensionen seiner Capillaren nicht hinreichend variirte; überdies lassen sie gerade einen Einfluss im Sinne Simon's erkennen; und die Annahme einer constanten Wandschicht zur Erklärung dieses Umstandes führt aus dem Grunde eine neue Schwierigkeit herbei, weil bei der Dicke, die Volkmann für jene Schicht findet, die innere Oberfläche derselben, doch wohl ein Kreiscylinder, derselben Differentialgleichung genügen müsste, wie die Meniscusfläche, was nicht der Fall ist.

4) Röntgen, Wied. Ann. **3.** p. 321. 1878.

5) Schleiermacher, Wied. Ann. **8.** p. 52. 1879.

sich mit der Theorie unmöglich vereinigen lassen, nämlich gewisse Steighöhenversuche von Quincke[1]) und den Wilhelmy'schen ähnliche Beobachtungen von Heringa.[2]) Diesbezügliche Versuche von Simon[3]) will ich hierzu nicht rechnen, weil sie offenbar nicht mit der erforderlichen Sorgfalt angestellt sind.

In der vorliegenden Arbeit werden Versuche beschrieben, welche gewissermaassen das Gegenstück zu jenen Wilhelmy's bilden. Bei unseren Versuchen bleibt die gemeinsame Berührungsfläche des festen Körpers und der Flüssigkeit während einer Versuchsreihe von gleicher Grösse, das variable Element ist die Meniscushöhe. Ein weiterer, für die Reinheit der Beobachtungen, wie ich glaube, vortheilhafter Unterschied ist, dass diese Versuche nicht direct am Arm der Wage ausgeführt werden. — Auch hier zeigen sich nicht unerhebliche Differenzen zwischen Theorie und Erfahrung, und da eine etwa vorhandene Oberflächenverdichtung bei der Anordnung der Versuche von selbst in ihrer Wirkung eliminirt wird, andererseits aus anderweitigen, sowohl auf gleichsinnig als ungleichsinnig gekrümmte Flächen bezüglichen Messungen sich eine hinreichende Uebereinstimmung mit der Theorie hinsichtlich der Form der Capillarflächen ergab, so glaube ich — besonders auch in Hinblick auf die obenerwähnten Beobachtungen von Quincke — den Grund aller jener Abweichungen in dem Theile der Theorie suchen zu sollen, der sich auf die Berührungsfläche von festen Körpern und Flüssigkeiten bezieht.

Als Versuchsflüssigkeit benutzte ich fast ausschliesslich destillirtes, nicht ausgekochtes Wasser.[4])

Um möglichst sichere Schlüsse zu ziehen, widmete ich

---

1) Quincke, Pogg. Ann. **139.** p. 49—52. 1870. Man vergl. Dissertation p. 5, Anm. 1 und die Bemerkungen von Braun in Winkelmann's Handbuch der Physik **1.** p. 470. 1890.

2) Heringa, Arch. néerl. **15.** p. 132. 1880. Indess dürften sich gegen die Versuchsmethode und die Ueberlegungen H.'s Einwände erheben lassen.

3) Simon, Ann. de chim. et de phys. (3) **32.** 1851. Man vergl. Dissertation p. 28—29.

4) Wegen der Gründe hierzu vergl. Dissertation p. 7.

der Berechnung besondere Aufmerksamkeit. Die Formeln, welche von Laplace[1]) und Poisson[2]) abgeleitet und seither von einer Reihe Experimentatoren zur Berechnung ihrer Versuche verwendet worden sind, beruhen auf so vielen im Laufe der Entwickelungen eingeführten Vernachlässigungen, dass es schwer ist, denselben das wünschenswerthe Vertrauen zu schenken, besonders da nirgends über die Grösse des begangenen Fehlers Untersuchungen angestellt sind. Auch ich musste mich naturgemäss mit Näherungsrechnungen begnügen, suchte denselben aber eine grössere Strenge zu geben. Indem ich bezüglich der Begründung auf meine Dissertation verweise, will ich zunächst die Resultate dieser Rechnungen angeben, um dann zur Beschreibung der Versuche überzugehen.

Von vornherein sei bemerkt, dass ich mich durchgehend auf Rotationsflächen beschränkte.

Ist H die von Poisson mit a^2 bezeichnete Constante, also $\sqrt{H}$ die verticale Entfernung der Kuppe eines unendlich grossen kreisförmigen Tropfens von der Ebene desjenigen Parallelkreises, für den der zugehörige Tangentialkegel ein Kreiscylinder ist, y die entsprechende Entfernung, wenn der zugehörige Tangentialkegel gegen den Horizont die Neigung ϑ hat und der Halbmesser des Berührungskreises x ist; ist ferner H/h der Krümmungshalbmesser des Tropfens in der Kuppe, h also die Grösse, welche für den Fall der Capillarröhren die Steighöhe ist, so gelten folgende Beziehungen:

$$\text{(I)} \qquad H < \frac{y^2 + \frac{3}{2} h y}{1 - \cos\vartheta + \frac{y}{2x} \sin\vartheta}.$$

$$\text{(II)} \left\{ H > \frac{y^2 + 2hy}{1 - \cos\vartheta + \frac{1}{N}\left[\frac{\sin\vartheta}{x} y - 4\frac{\operatorname{ctg}\vartheta}{x^2}\left(\frac{1}{2} y^2 + hy\right)\left(-\sin\vartheta + \frac{x(y+h)}{H}\right) - \frac{1}{H}\left(H\frac{\sin\vartheta}{x} - h\right)^2\right]}, \right.$$

wo zur Abkürzung:

$$N = 1 + \frac{4 \operatorname{ctg}\vartheta}{x^2}\left(H \sin\vartheta - x(y+h)\right)$$

---

1) Laplace, Mécanique céleste suppléments au Xième livre.

2) Poisson, Nouvelle théorie de l'action capillaire. Paris 1831.

gesetzt ist. — Die Beziehung (II) ist leider nicht eben einfach; für $\vartheta = \pi/2$ aber reducirt auch sie sich beträchtlich, sodass man unter Anwendung leicht verständlicher Bezeichnungen für diesen Fall erhält:

$$H < \frac{y_0^2 + \frac{3}{2} h y_0}{1 + \frac{y_0}{2r}}, \qquad H > \frac{(y_0 + h)^2}{1 + \frac{y_0 + 2h}{r} - \frac{H}{r^2}}. \quad ^{1)}$$

Die vorstehenden Formeln unterscheiden sich in ihrer Form durchaus von der nach dem Vorgang von Poisson bisher zur Berücksichtigung des Einflusses des Tropfenhalbmessers benutzten Correction; auch dieser ähnliche Ungleichheiten habe ich entwickelt:

$$(\mathrm{I_A})\quad H(1 - \cos\vartheta) < y^2 + 2hy - \frac{2}{3\sqrt{3}\,x}\left[(2H)^{3/2} - \left(2H - \tfrac{3}{4}y^2\right)^{3/2}\right].$$

$$(\mathrm{II_A})\quad H(1 - \cos\vartheta) > y^2 + 2hy - \frac{1}{2x}\left[(2H)^{3/2} - (2H - y^2 - hy)^{3/2}\right].$$

Was nun h anbetrifft, so ergeben sich dafür, abgesehen von dem Fall der Capillarröhren[2]) Grenzen, die im allgemeinen voneinander beträchtlich verschieden sind, immerhin aber seine Grössenordnung zu beurtheilen erlauben.[3]) Man erhält nämlich:

---

1) Ein numerisches Beispiel ist vielleicht hier am Platze. Quincke fand (Pogg. Ann. **160.** p. 355. 1877) für $r = 50$ mm bei Wasser: $y_0 = 3{,}975$ mm. Da, wie aus III und IV ersichtlich, h hier als verschwindend angesehen werden kann, so ergibt sich $H < 3{,}975^2/1{,}03975$, mithin $H/2 < 7{,}60$; ebenso folgt $H/2 > 7{,}36$; die Anwendung der Formel für $r = \infty$ würde also einen Fehler von gegen 5 Proc. veranlassen. — Die Anwendung der obigen Relationen auf jene Beobachtungsreihe von Quincke, aus der sich als Mittelwerth der oft citirte Werth 8,253 für die Capillarconstante des Wassers ergab (Pogg. Ann. **139.** p. 12. 1870), unterlasse ich, weil wegen der Grösse von h bei diesen Versuchen die beiden Grenzen zu sehr von einander abweichen, immerhin aber dürfte auch hier eine Correction von gegen 5 Proc. im Sinne der Verkleinerung von $H/2$ resultiren.

2) Vgl. Dissertation p. 14.

3) Dass die bekannte Poisson'sche Formel für den Krümmungsradius der Kuppe in den meisten Fällen auch nur eine rohe Approximation darstellt, davon überzeugte ich mich mit Hülfe der in dem Werke von Bashforth und Adams „An Attempt to test the theories of Capillary Action", Cambridge 1883 enthaltenen, die Tropfen bis etwa $r/\sqrt{H} = 2$ umfassenden, Tabellen. Es wurden zwei der bekannten Abhandlung von A. König (Wied. Ann. **16.** p. 1. 1882) entnommene

$$\text{(III)} \qquad h > \frac{8y}{1+\sqrt{1-y^2/2H}}\, e^{-\frac{x\,.\sqrt{2}}{\sqrt{H}} - 2 + 2\sqrt{1-(y^2+2hy)/2H}}\,.$$

$$\text{(IV)} \qquad h < \frac{6y+4h}{1+\sqrt{1-\frac{3}{8}(y+\frac{2}{3}h)^2/H}}\, e^{-\frac{x\,.\sqrt{6}}{2\sqrt{H}} - 2 + 2\sqrt{1-{}^3/_8\, y^2/H}}\,.$$

Endlich erwähne ich noch die vielleicht auch physikalisch nicht uninteressante Thatsache, dass die Meridiancurve eines Tropfens (oder einer Blase) nicht geschlossen ist.

Bei der Untersuchung der capillaren Sattelflächen beschränken wir uns auf den Fall, dass sie eine hinreichende Ausdehnung haben, um ihnen horizontale Theile zuschreiben zu können, sodass also, wenn für letztere $y = 0$, auch $h = 0$ ist.

G. Kirchhoff[1]) hat eine hierauf bezügliche approximative Formel abgeleitet, welche, wie ich zeige, den Anfang einer divergenten Entwickelung darstellt. Setzt man nämlich:

$$y = \sum_{k=0}^{\infty} f_k\, x^{-k},$$

wo f_k nur von ϑ abhängt, so erhält man eine divergente Reihe, und zwar findet man:

$$\text{(V)} \quad \begin{cases} f_0 = \sqrt{2H}\sin\frac{\vartheta}{2}, \qquad f_1 = -\frac{H}{3}\dfrac{1-\cos^3\frac{\vartheta}{2}}{\sin\frac{\vartheta}{2}}, \\[2ex] f_2 = -\dfrac{1}{18\sqrt{2}}\,\dfrac{H\sqrt{H}\left(1-\cos^3\frac{\vartheta}{2}\right)^2}{\sin^3\frac{\vartheta}{2}} + \dfrac{1}{3\sqrt{2}}\,\dfrac{H\sqrt{H}\left(1-\cos^3\frac{\vartheta}{2}\right)}{\sin\frac{\vartheta}{2}}\cos\frac{\vartheta}{2}, \\[2ex] f_3 = -\dfrac{f_1 f_2}{f_0} - \dfrac{H}{2}\sin\vartheta\,\dfrac{f_2}{f_0} - \dfrac{H^2}{36\sin\frac{\vartheta}{2}}\Big(1 - 2\cos\frac{\vartheta}{2} \\[2ex] \qquad + 4\cos^2\frac{\vartheta}{2} - \cos^3\frac{\vartheta}{2} - 2\cos^5\frac{\vartheta}{2} + \frac{1}{2}\,\mathrm{tg}^2\frac{\vartheta}{4}\Big). \end{cases}$$

Weiter habe ich die Berechnung nicht geführt, Kirchhoff's Formel erhält man, wenn man bis f_1 geht. — Will

---

Beispiele berechnet, wo sich $H = 4{,}19$ und $7{,}05$ ergibt, während die Anwendung jener Formel 4,5 und 9,02 liefert, also Fehler von 7,4 Proc. und 28 Proc. herbeiführt. Die allgemeinen Schlüsse der A. König'schen Untersuchung werden allerdings dadurch nicht berührt.

1) G. Kirchhoff, Mechanik p. 159.

man nur die erste Potenz von x^{-1} berücksichtigen, so kann man sich der Ungleichheiten:

$$(\mathrm{VI_A}) \qquad y\sqrt{1+\frac{H}{8x^2}} > \sqrt{2H}\sin\frac{\vartheta}{2} - \frac{H}{3x}\frac{1-\cos^3\frac{\vartheta}{2}}{\sin\frac{\vartheta}{2}},$$

$$(\mathrm{VI_B}) \qquad y\left(1-\frac{H}{8x^2}\right) < \sqrt{2H}\sin\frac{\vartheta}{2} - \frac{H}{3mx}\frac{1-\cos^3\frac{\vartheta}{2}}{\sin\frac{\vartheta}{2}}.$$

bedienen, wo m die positive Wurzel der Gleichung:

$$\xi^2 + (1-m_0)\,\xi - 1 = 0 \quad \text{und} \quad m_0 = 1 + \frac{\sqrt{H}}{x\sqrt{2}} \quad \text{gesetzt ist.}$$

Die Brauchbarkeit der vorstehenden Formeln habe ich an einer Anzahl von numerischen Beispielen geprüft, bei denen ich der Einfachheit halber $\vartheta = \pi/2$ setzte.[1]) Es handelt sich bei ihrer Anwendung darum, H aus y und r (d. i. x für $\vartheta = \pi/2$) zu bestimmen. Es ergab sich, indem der Fehler der obigen bis f_3 geführten divergenten Entwickelung mit Hülfe einer linearen Differentialgleichung abgeschätzt wurde, dass sie für $r\sqrt{H} > 3{,}5$ als streng zu betrachten ist; und mit Hülfe mechanischer Integration wurde ferner gezeigt, dass, falls f_3 durch $\frac{1}{2}f_3$ ersetzt wird, ihre Anwendbarkeit sich noch viel weiter erstreckt. Ausserdem stellte sich heraus, dass das arithmetische Mittel der durch Benutzung von $\mathrm{VI_A}$ und $\mathrm{VI_B}$ erhaltenen Werthe von H in den berechneten Beispielen stets fast genau mit dem aus jener Entwickelung hergeleiteten H übereinstimmt. Die Kirchhoff'sche Formel veranlasst noch bei $r = 14$ mm für Wasser einen Fehler von gegen 2 Proc.

Aus einem gewissen Grunde[2]) musste ferner untersucht werden, wie sich die Meridiancurve bei Fortsetzung nach der Rotationsaxe verhält; es zeigte sich, dass sie letztere direct unter keinen Umständen erreichen kann.

Um nun zu den Versuchen überzugehen, so suchte ich zunächst festzustellen, ob sich durch Messungen der Gestalt

---

1) Vgl. Dissertation p. 33 u. 34.
2) Vgl. Dissertation p. 27, Anm.

von Capillarflächen, sowohl gleichsinnig wie ungleichsinnig[1]) gekrümmter, irgend welche Abweichungen von der theoretisch vorgeschriebenen Form nachweisen liessen. Es war dies innerhalb der Genauigkeitsgrenzen meiner Messungen nicht der Fall. — Ich will hier nur die bei Tropfen und concav-concaven Flächen angewandte Methode auseinandersetzen. — Zur Aufnahme der Versuchsflüssigkeit dienten niedrige cylindrische Glasgefässe mit scharfkantig eben abgeschliffenem oberen Rande. Diese Cylinder wurden auf ein mit drei Fussschrauben versehenes Messingtischchen gesetzt. Der vorher gereinigte Cylinder wurde soweit mit der Flüssigkeit gefüllt, bis bei trockner Randfläche letztere an einer Stelle der inneren Randkante keine Krümmung mehr zeigte. Mit einer feinen Pipette wurde nun vorsichtig weiter Flüssigkeit hinzugegeben und die Stellschrauben benutzt, um am ganzen Rande den Meniscus zum Verschwinden zu bringen, was durch die möglichst unverzerrte Spiegelung eines geradlinigen Gegenstandes, etwa eines Fensterkreuzes, constatirt wurde. Diese Art der Einstellung erwies sich als vollkommen ausreichend. Zur Erzeugung der concaven Flächen wurde der ebene Flüssigkeitsspiegel mit Hülfe eines kleinen mit Spritzflaschenvorrichtung versehenen Kölbchens abgesaugt, dessen die Flüssigkeitsoberfläche berührendes Rohr in eine feine Oeffnung ausgezogen war, welche jene eben nur streifen durfte. Aehnlich wurden convexe Flächen hergestellt. — Von einer jeden solchen Fläche wurden nun folgende Bestimmungsstücke gemessen: 1. durch Wägung wurde das Volumen ermittelt[2]), welches durch die Horizontalebene des Randes und die gekrümmte Oberfläche begrenzt ist, 2. wurde die Pfeilhöhe des Meniscus gemessen, 3. war der mittlere Durchmesser des fast kreisförmigen Randes bekannt.

Zur Messung der Pfeilhöhe des Meniscus wurde die Spitze einer Mikrometerschraube unmittelbar nach der Herstellung der ebenen und der gekrümmten Fläche mit der Flüssigkeit zur Berührung gebracht. Der Moment, wo die Spitze scheinbar mit ihrem Spiegelbild zusammenfällt, lässt sich bei einer dieselbe benetzenden Flüssigkeit nie mit Schärfe

1) Ueber letztere vergl. Dissertation p. 7, oben.

2) Ueber den Einfluss der Verdunstung vgl. Dissertation p. 19.

auffassen, daher wurde die Stellung der Schraube dann abgelesen, wenn bei ganz vorsichtigem Drehen des Kopfes zum ersten Mal ein kleiner Meniscus an der Spitze erschien. — Der benutzte in der Werkstätte des Herrn C. Bamberg verfertigte Apparat hatte eine mittlere Schraubenganghöhe von 0,25 mm[1]) und eine Trommeltheilung von 100 Strichen.

Die Reihenfolge der Bestimmungen war die, dass bei concaven Flüssigkeitsoberflächen zuerst der ebene Spiegel abgelesen, derselbe hierauf mit dem Spritzkölbchen abgesaugt und sofort wieder eingestellt wurde; dann erst wurde die Gewichtszunahme des Fläschchens ermittelt. Jede Ablesung des Sphärometers bestand aus 3 — 5 Einstellungen, deren grösste Differenz in ungünstigen Fällen 4—5 Theilstriche, also etwa 0,01 mm betrug, und aus denen das Mittel genommen wurde; bei einer grösseren Zahl von Einstellungen hätte sich jedenfalls der Einfluss der Verdunstung bemerkbar gemacht. Bei convexen Flächen war die Reihenfolge der beiden Sphärometerablesungen natürlich die umgekehrte.

Die Bestimmung der Cylinderdurchmesser erfolgte ebenso wie bei den später zu erwähnenden Schwimmern mit dem Kathetometer und konnte mit beträchtlicher Genauigkeit ausgeführt werden.[2])

Die Berechnung dieser Versuche geschah folgendermaassen. — Sind σ_1 und σ_2 die specifischen Gewichte der Flüssigkeit und der Luft, G die uncorrigirte Gewichtszunahme des Spritzkölbchens, r der mittlere Halbmesser des Cylinderrandes, und haben H, h, y, ϑ dieselbe Bedeutung wie früher, so ist:

$$H \sin \vartheta = ry + rh - G / r\pi(\sigma_1 - \sigma_2) = B,$$

$$H(1 - \cos \vartheta) < \tfrac{1}{2}y^2 + hy + Gy / 2r^2\pi(\sigma_1 - \sigma_2) = A \;{}^{3)}$$

und, indem sich die Beziehung (II) in erfreulicher Weise durch Einführung von G vereinfacht:

$$H(1 - \cos \vartheta) > \tfrac{3}{4}y^2 + hy$$
$$+ \left(G / r^2\pi(\sigma_1 - \sigma_2) - \tfrac{1}{2}y\right)^2 / \left(1 - 4G \operatorname{ctg} \vartheta / r^3\pi(\sigma_1 - \sigma_2)\right) = A'.$$

---

1) Genauere Angabe s. Dissertation p. 20.

2) Ueber die Einzelheiten dieser Messung vgl. Dissertation p. 20.

3) In der Dissertation sind leider an dieser Stelle einige Druckfehler stehen geblieben.

Wird mit α die Capillaritätsconstante in dem gewöhnlich gebrauchten Maasse bezeichnet, so folgt hieraus:

$$\tfrac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2)(A^2 + B^2)/2A < \alpha < \tfrac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2)(A'^2 + B^2)/2A'.$$

Ist $\vartheta > \frac{1}{2}\pi$ und $A' > B$, so kehrt sich die Bedeutung der beiden Grenzen für α um. Die Fälle, wo ϑ sehr wenig von $\frac{1}{2}\pi$ verschieden ist, erfordern eine besondere Behandlung.[1]

An Stelle der Relationen (I) und (II) können auch (I_A) und (I_B) benutzt werden. Was h anlangt, so wurde von den Relationen (III) und (IV) in vereinfachter Weise Gebrauch gemacht.[2]

Der Unterschied der beiden so berechneten Grenzen wird um so kleiner, je weniger ϑ von einem Rechten verschieden ist, weil die Werthe von $\sin\vartheta$ von 1 dann nur um Grössen der zweiten Ordnung abweichen. Diesen Vortheil kann man allerdings nur verwerthen, wenn h bekannt oder so klein ist, dass es ohne merklichen Fehler gleich Null gesetzt werden kann. Die Möglichkeit, letzteres a priori zu entscheiden, geben uns die Beziehungen (III) und (IV). Aus ihnen folgt, dass, wenn $r > 8\sqrt{H}$ und man sich mit einer Genauigkeit von zwei Decimalen begnügt, h vernachlässigt werden kann. In diesen Fällen rührt die Unsicherheit in dem Werthe der Capillarconstante nur von den Beobachtungsfehlern her. Da es uns darauf ankam, Flächen verschiedener Dimensionen zu untersuchen, so mussten wir auf die genannten Vortheile verzichten.[3]

Nach der auseinander gesetzten Methode wurden acht Versuchsreihen an destillirtem Wasser, zwei an absolutem Aethylalkohol angestellt.[4] Die Werthe von r waren in

---

1) Vgl. Dissertation p. 21.

2) Hierüber, und über weitere Details der Berechnung vgl. Dissertation p. 21.

3) Man erkennt, dass, wenn man sich auf concave Flächen und Werthe von ϑ in der Nähe von 90° beschränkt, welches letztere man durch blosses Augenmaass erreichen kann, das oben auseinander gesetzte Verfahren unter Berücksichtigung des über r gesagten eine bequeme und genaue Bestimmung der Capillarconstante gestattet. Nur wird man sich bei Flüssigkeiten, welche Glas weniger benetzen, anstatt des cylindrischen eines conischen Glasgefässes bedienen, welches oben enger als unten ist.

4) Man vgl. die Tabellen Dissertation p. 22 u. 23.



den Grenzen 6—24 mm enthalten. Die benutzten Meniscushöhen variirten von 0,498 mm bis 4,252 mm. Die durchschnittliche Temperatur betrug 15°. Für Wasser ergaben die einzelnen Versuchsreihen die Mittelwerthe 7,46; 7,50; 7,57; 7,52; 7,60; 7,63; 7,32; 7,74; das Gesammtmittel ist hiernach 7,54. — Die beiden Messungen für Alkohol hatten 2,76 und 2,62 zu Resultaten, ihr Mittelwerth ist also 2,69.[1])

Als Resultat dieser Beobachtungen konnte ausgesprochen werden, dass die Theorie die Gestalt der untersuchten Flächen in befriedigender Weise darstellt.

Ich wende mich jetzt zu den Schwimmerversuchen, welche, ebenso wie die erst beschriebenen, auf der Thatsache beruhen, dass durch eine scharfe Kante den dort befindlichen Elementen einer Flüssigkeitsoberfläche eine innerhalb weiter Grenzen veränderliche Richtung gegeben werden kann. Es wurden Körper benutzt, die in ihrer Form Aräometern ähnlich waren, sich von diesen aber dadurch unterschieden, dass ihr oberer cylindrischer Theil nicht wie gewöhnlich bei jenen am Ende geschlossen, sondern oben offen und mit scharfkantigem, eben abgeschliffenen, kreisförmigen Rande versehen war. Die Massenvertheilung im Inneren eines solchen Körpers sei anfänglich derart, dass er, in die Flüssigkeit gebracht, schwimmt und sich hierbei sein cylindrisches, von ihr benetztes Ende in annähernd verticaler Stellung befindet. Bei successiver Vergrösserung der Belastung des Schwimmers wird schliesslich kein Theil seiner äusseren Oberfläche un-

1) Das specifische Gewicht des Alkohols war = 0,79913 bei 15°. — Der für die Capillarconstante des Alkohols erhaltene Werthe weicht beträchtlich von dem von anderen Beobachtern mit Hülfe von Capillarröhren ermittelten Werthe ab. Ich möchte mir erlauben hier eine Vermuthung zur Erklärung dieses Umstandes zu äussern. Die Verdampfungsgeschwindigkeit einer Flüssigkeit wird ausser durch die Temperatur durch geometrische Verhältnisse bedingt (vgl. Stefan, Wied. Ann. **41.** p. 725. 1890), die bewirken, dass der Dampf von der Oberfläche des äusseren Gefässes schneller fortgeführt wird als von dem Meniscus im Capillarrohr. Wenngleich der Dampf unmittelbar über beiden Oberflächen dieselbe Dichtigkeit hat, so muss dies dennoch eine Verschiedenheit des factisch beobachteten Dampfdruckes zur Folge haben, die sich besonders bei Flüssigkeiten hoher Dampfspannung bemerkbar machen muss und dann eine anscheinende Verkleinerung der Capillarconstante zur Folge hätte.

benetzt sein; die Flüssigkeit wird überall an die äussere Kante des Randes heranreichen. Eine Linie, die in einem Punkte des Randes senkrecht zu diesem die Oberfläche der Flüssigkeit berührend ins Innere der letzteren gezogen ist, wird alsdann einen spitzen Winkel mit der Verticalen bilden, der sich bei weiterer Belastung stetig vergrössert und endlich für einen Punkt des Randes zuerst in einen Rechten übergeht. Damit letzteres für alle Punkte des Randes gleichzeitig eintrete, muss der Schwimmer Vorrichtungen enthalten, die es erlauben, seine Massenvertheilung entsprechend zu reguliren. Ist dies erreicht, verschwindet also die Krümmung der Oberfläche an allen Punkten der Randlinie, so stellt sich der Schwimmer als ein Aräometer dar, bei welchem der Einfluss der Capillarität eliminirt ist. Beschwert man den Schwimmer weiter, so bildet sich ein convexer Meniscus aus, dessen Begrenzung bis zu einem grossen Werth des Winkels ϑ, der dieselbe Bedeutung hat wie oben, und nur wenig kleiner als 90° ist, unter Umständen auch diesen Betrag erreicht, durch die die äussere Randlinie des Schwimmers gegeben ist. Eine geringe Vermehrung der Belastung genügt, um nunmehr in wenigen Augenblicken die Flüssigkeit auf den Rand des Schwimmers treten zu lassen, wo sie, an der inneren Kante angelangt, Halt macht, sodass jetzt der Rand des Schwimmers vollständig von der Flüssigkeit überzogen ist. Ohne dass derselbe sofort untergeht, kann man seine Belastung vermehren, bis er bei einem Werthe des Winkels ϑ sinkt, der zwar stets kleiner als 180° ist, oft aber beträchtlich einen Rechten übersteigt.[1])

Als Grundlage der theoretischen Behandlung dieser Versuche wählen wir die Gauss-Kirchhoff'sche Form der

---

1) Die Thatsache, dass vermöge des convexen Meniscus Körper, die specifisch schwerer als die Flüssigkeit sind, sich an deren Oberfläche halten können, ist altbekannt. Allerdings liefen hierbei bisweilen kleine Irrthümer unter; so wird oft die Draht- oder Blechform des Körpers als wesentlich hingestellt; in Winkelmann's Handbuch der Physik **1.** p. 475 findet sich ferner in Bezug auf das Maximalgewicht eines solchen Körpers eine Angabe, die aus zwei Gründen irrig ist: indem sie erstens den hydrostatischen Theil der dem Gewichte des Körpers entgegenwirkenden Kraft unberücksichtigt lässt, zweitens von der stillschweigenden Annahme ausgeht, dass ϑ höchstens $= 90°$ sein könne.

Capillaritätstheorie. Es handelt sich um den Zusammenhang, der zwischen der Belastung und der durch sie hervorgebrachten capillaren Depression besteht. An Stelle der Bedingung, welche bei aräometrischen Untersuchungen gewöhnlich die Constanz des Randwinkels lieferte, tritt hier die Forderung, dass die Randlinie des Schwimmers stets eine Grenzlinie der capillaren Oberfläche sei. Theilweise hat Kirchhoff[1]) unser Problem behandelt; er setzt jedoch die Constante h als verschwindend voraus, was wir zunächst nicht thun wollen.

Es seien σ_1 und σ_2 die specifischen Gewichte der Flüssigkeit und der Luft, P das Gewicht des Schwimmers, V_1 das Volumen des von der äusseren Oberfläche des Schwimmers und der durch seinen Rand gelegten Ebene begrenzten Raumes, Q der Flächeninhalt der Horizontalprojection des Schwimmerrandes, V_2 das von Q, der Randebene des Schwimmers und dem sie auf die Ebene $y = 0$ [2]) projicirenden Cylinder begrenzte Volumen, A_{12} sei die absolut gemessene Capillarconstante, dl ein Element der Randlinie des Schwimmers; man findet:

$$\text{(VII)} \quad P = \sigma_1 g V_1 + (\sigma_1 - \sigma_2) g V_2 + h(\sigma_1 - \sigma_2) g Q + A_{12} \int dl \sin \vartheta,$$

wo ϑ längs des Randes variabel ist.[3])

Im allgemeinen wird die Flüssigkeit ausgedehnte horizontale Theile enthalten, und, falls für diese $y = 0$, wird dann $h = 0$ sein; man kann aber auch leicht durch den Versuch Fälle realisiren, wo dies nicht der Fall ist. — Wir wollen im Folgenden stets $h = 0$ setzen.

Die Gleichung (VII) lässt eine geometrische Deutung zu, welche sie als eine Verallgemeinerung des archimedischen Principes darstellt; nicht in der gleichen Weise lassen sich diejenigen hydrostatischen Sätze, welche die Orientirung eines

1) Kirchhoff, Mechanik. 13. Vorlesung. § 5. p. 147.

2) Die y-Coordinate möge mit der Richtung der Schwere zusammenfallen, während die Horizontalebene die x- und z-Coordinate enthalte.

3) Die Vernachlässigung von h erklärt wahrscheinlich den auf die Krümmung der eingetauchten Körper bezüglichen Theil der Wilhelmy'schen Resultate; vgl Dissertation p. 25 Anm.



schwimmenden Körpers im Raume bestimmen, auf unseren Fall übertragen.[1])

Ist der Rand des Schwimmers kreisförmig und befindet er sich in horizontaler Lage, so ist ϑ constant; es geht (VII) dann über in:

$$P = \sigma_1 g V_1 + (\sigma_1 - \sigma_2) g r^2 \pi y + 2 A_{12} r \pi \sin \vartheta.$$

Ist P_0 das Gewicht des Schwimmers, wenn kein Meniscus vorhanden ist, so ist hiernach:

$$\text{(VIII)} \qquad P - P_0 = (\sigma_1 - \sigma_2) g r^2 \pi y + 2 A_{12} r \pi \sin \vartheta.$$

Von Interesse ist noch die Frage, wie weit — unter den eben eingeführten beschränkenden Voraussetzungen — der Schwimmer belastet werden darf, ohne zu sinken. Dies tritt ein, falls P als Function von y (bei constantem r) ein Maximum hat, und es zeigt sich, dass letzteres stets für einen zwischen 90^0 und 180^0 gelegenen Werth von ϑ stattfindet.[2])

Ich wende mich nunmehr zur Beschreibung der Versuche. Im ganzen wurden fünf Schwimmer benutzt, deren innere und äussere Halbmesser zwischen den Grenzen 5 mm und 45 mm lagen. Indem ich wegen der Einzelheiten ihrer Construction auf meine Dissertation verweise, bemerke ich nur, dass, um dem oberen Rande die horizontale Lage zu geben, bei ihnen verschiedene Einrichtungen angewandt wurden. Bei zweien der Schwimmer bestand die mit der Flüssigkeit zur Berührung kommende Oberfläche ganz aus Glas, bei einem ganz aus vernickeltem Messing, bei zweien theilweise aus Glas, theilweise aus vernickeltem Messing.

Die Versuche wurden in einem Souterrain angestellt, dessen fester Steinboden den Einfluss der durch den Strassenverkehr verursachten Erschütterungen hinlänglich verminderte. Auf einer festen Gypssäule stand das Gefäss, welches die Flüssigkeit und den Schwimmer aufnahm. Bei den vier

---

1) Ueber einen entgegengesetzten Satz von P. Du Bois-Reymond vgl. Dissertation p. 27 Anm.

2) Das gleiche gilt natürlich auch von den Versuchen mit den sog. Adhäsionsplatten, die — nach dem Vorgang Poisson's — bisher stets für $\vartheta = \pi$ berechnet worden sind. Wegen des grossen Werthes von r bei Gay-Lussac's Versuchen erleiden allerdings die Berechnungen Poisson's nur unbedeutende Aenderungen.

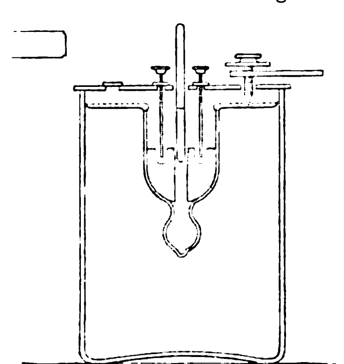


kleineren Schwimmern war dies ein quadratischer Glastrog von etwa 11,5 cm Seitenlänge, bei dem letzten grossen Schwimmer ein cylindrisches Glasgefäss, dessen Durchmesser etwas über 20 cm betrug. — Von grosser Wichtigkeit ist die absolute Reinheit der Wasserfläche, und besondere Sorgfalt muss darauf verwendet werden, dass durch das Einbringen des Schwimmers keine Verunreinigung herbeigeführt wird. Ferner muss, um eine ungestörte Beobachtung zu ermöglichen, bewirkt werden, dass der Schwimmer während einer Messungsreihe seine Lage auf der Wasseroberfläche fast ungeändert beibehält. Allen diesen Anforderungen wurde in folgender Weise genügt. — Dem Troge dienten als Deckel zwei rechteckige Messingplatten, welche zusammen ein den Trog vollständig bedeckendes Quadrat bildeten. Die einander berührenden Ränder derselben waren in ihrer Mitte mit je einer halbkreisförmigen Ausbuchtung versehen, welche also in der richtigen Lage der Platten zusammen ein kreisrundes Loch darstellten. Ausserdem enthielten die Platten noch mehrere andere kreisförmige Oeffnungen. — Die erste Operation, die nun ausgeführt wurde, und zu der aus erklärlichen Gründen ein anderes als das Versuchsgefäss benutzt wurde, war, dem Schwimmer eine solche Belastung und Massenvertheilung zu geben, dass er in destillirtem Wasser bei der Temperatur des Versuchsraumes ohne jeden Meniscus schwimmt. Dies wurde mit Hülfe der an den verschiedenen Schwimmern befindlichen Vorrichtungen bewirkt. Die Abwesenheit des Meniscus an allen Stellen des Randes wurde wie bei den oben beschriebenen Versuchen constatirt, und verschiedentliche Wägungen der meniscusfreien Schwimmer zeigten, dass mit dieser einfachen Methode eine beträchtliche Genauigkeit erzielt werden konnte.[1])

Nach erfolgter Ausrichtung wurde der Schwimmer zunächst in dem Gefäss belassen, während das eigentliche Versuchsgefäss mit destillirtem Wasser gefüllt wurde. Hierbei wurde der Trog schon mit den Messingplatten bedeckt; durch einen Heber, der durch eine der Oeffnungen der Platte hindurchging, erfolgte der Eintritt der Flüssigkeit. Der Zufluss

1) Die näheren Angaben s. Dissertation p. 30.

derselben wurde erst beendet, sobald die Messingplatten überall von ihr berührt wurden; nunmehr wurde mit einer Pipette langsam so viel Flüssigkeit fortgenommen, dass letztere sich vollständig von der Messingplatte trennte. Man erreichte hierdurch, dass grössere Staubtheilchen, welche bei der Füllung in das Wasser mit hinein gerissen sein konnten, an der Messingplatte haften blieben, die natürlich darauf nochmals gereinigt und getrocknet wurde; in der That wurde auf diese Weise stets eine ungetrübte Oberfläche erzielt, was ja in der Grösse der erreichten Capillarhöhen seinen Ausdruck findet. — Es wurden nun die Platten auseinander gezogen, der Schwimmer an der in seiner Mitte befindlichen, gleichzeitig der Beobachtung dienenden Scala gefasst, sodass seine noch von destillirtem Wasser benetzte Oberfläche keiner Verunreinigung ausgesetzt war, und die Messingplatten in der Weise aneinander geschoben, dass die beiden halbkreisförmigen Ausbuchtungen die Scala in ihre Mitte nahmen. Da die Oeffnung nur wenig weiter war, so waren hierdurch in der einfachsten Weise störende Ortsveränderungen des Schwimmers verhindert. Bei den Schwimmern, bei welchen besondere Höhlungen zur Aufnahme der Belastungen während des Versuchs dienten, mussten auch grössere Rotationen verhindert werden, um dem Experimentator die Beherrschung der einzelnen Pfannen zu ermöglichen. Es wurde zunächst bewirkt, dass sich dieselben unter den oben erwähnten zu diesem Zweck in der Platte angebrachten Löchern befanden; um sie in dieser Lage zu fixiren, wurde über zwei gegenüberliegende Löcher je ein dieselbe nicht vollständig bedeckendes oblonges Messingplättchen gelegt, durch dessen Mitte eine lange Schraube von circa 2 mm Gewindedicke hindurchging, welche in die Höhlungen hineinreichte und ohne im übrigen einen Zwang auf die Lage des Schwimmers auszuüben, in leicht verständlicher Weise



nur so kleine Rotationen des Schwimmers zuliess, dass die Höhlungen beständig unter den entsprechenden Oeffnungen verblieben. — Der eigentliche Versuch bestand nun darin, dass der Schwimmer mit gewogenen Massen belastet wurde; in den meisten Fällen war es feines Bleischrot (sogenannter Vogeldunst), nur bei dem grossen Schwimmer dienten gröbere Körner. Kam es auf kleinere Gewichtsdifferenzen an, wie bei dem Schwimmer mit kleinstem Durchmesser, so gelangten kleine Glaskügelchen zur Verwendung. Die Körner wurden einzeln mit der Pincette gefasst und vorsichtig in den Schwimmer herabgelassen. — Die durch die vorher gewogenen Belastungen erzeugten Meniscushöhen wurden mit dem schon oben benutzten Schraubenapparat und dem Kathetometer gemessen. Die Schraubenspindel des ersteren ging durch ein hierzu angebrachtes Loch der einen Messingplatte, dem natürlich eine solche Lage gegeben war, dass die Spitze des Instruments auf einen völlig ebenen Theil der Wasseroberfläche zeigte. Mit diesem Apparat wurden die Niveauänderungen des ebenen Flüssigkeitsspiegels bestimmt in derselben Weise wie bei den früheren Messungen. Mit dem Mikroskop des Kathetometers wurden ferner die Verschiebungen der Scala ermittelt; aus diesen beiden und den entsprechenden zum meniscusfreien Schwimmer gehörigen Ablesungen folgt in einfacher Weise die oben mit y bezeichnete Tiefe des Schwimmerrandes unter dem Niveau. Der Einfluss der Verdunstung kommt hier offenbar nur insofern in Betracht, als ein Beobachter nicht gleichzeitig die beiden Ablesungen ausführen kann, konnte also, da es sich hier höchstens um einen Unterschied von einigen Minuten handelt, vernachlässigt werden.

Durch einen besonderen Versuch überzeugte ich mich noch davon, dass bei vorsichtigem Verfahren die horizontale Lage des Schwimmerrandes während der successiven Belastungen hinreichend erhalten werden könne, indem ich oben an der Scala ein gleichseitig dreieckiges Plättchen befestigte, durch dessen Ecken je eine zugespitzte Schraube ging. In dem ungünstigsten Falle unter acht Einstellungen zeigte die Ebene des Randes eine Neigung von weniger als 2 Minuten gegen die ursprüngliche meniscusfreie Lage. Aus der Theorie geht

übrigens hervor, dass nur die mittlere Senkung des Schwimmers in Betracht kommt, welche durch unsere Art der Ablesung bis auf Fehler von der zweiten Ordnung der Neigungen des Randes gemessen wird.

Stellt man sich auf den Standpunkt der Theorie, so genügt die Kenntniss des Gewichts und der zugehörigen Senkung, um die Capillarconstante zu bestimmen. Wäre letztere unveränderlich, so würde zur Prüfung der Theorie die Ausführung einer Versuchsreihe mit verschiedenen Belastungen ausreichen. Bekanntlich aber wird die Oberflächenspannung durch geringfügige Einwirkungen äusserst stark beeinflusst. Um also eine vollständige Prüfung der Theorie zu ermöglichen, muss jeder einzelne Verlust mindestens ein überzähliges Bestimmungsstück enthalten. Als solches bietet sich zunächst der Winkel ϑ dar. Diese Messung, mit der hier erforderlichen Genauigkeit ausgeführt, hat gewisse Schwierigkeiten. Vorläufig hat auf sie verzichtet werden müssen. Indess waren zwei bestimmte Winkel schon mit unsern einfachen Mitteln der Beobachtung zugänglich, nämlich einmal der Rechte und sodann der Winkel ϑ_n, für den $\cos\vartheta_n = n$, wenn n das Lichtbrechungsverhältniss zwischen Wasser und Luft ist. So lange nämiich $\vartheta < \vartheta_n$, wird das Auge, so gestellt, dass ihm der Rand des Schwimmers als eine Gerade erscheint, nur reflectirtes Licht an der Innenseite der Capillarfläche wahrnehmen, ist $\vartheta > \vartheta_n$, so wird es unmittelbar über dem Rande einen kreissegmentförmigen Schimmer erblicken, der von gebrochenem, vorher an dem matt geschliffenen Rande reflectirten Lichte herrührt. Es ist nun $\vartheta = \vartheta_n$, wenn das Auge, anfangs etwas unterhalb des Randes befindlich, sodass es diesen als Ellipse sieht, langsam sich erhebend den zuerst sichtbaren Schimmer in demselben Augenblick verschwinden sieht, in welchem die Ellipse in eine Gerade übergeht. —

Das beste Verfahren zur Feststellung des Winkels $\vartheta = 90^0$ ist offenbar die von Sieg benutzte Reflexionsmethode[1]); da aber mein Trog keine planparallele Wand hatte, so musste ich zu andern Mitteln meine Zuflucht nehmen. Mit Hülfe

---

1) Sieg, Ueber die Bestimmung von Capillaritätsconstanten an Tropfen und Blasen. Diss. Berlin 1887.

einer scharfkantigen ebenen Platte wurde ein Theilstrich der Scala auf gleiche Höhe mit dem Rande des Schwimmers gebracht; dieser Theilstrich musste, das Auge wie oben gestellt, in demselben Moment zum ersten Mal sichtbar werden, in welchem ϑ ein Rechter geworden war. Bei einiger Uebung kann man übrigens das Eintreten des rechten Winkels auch mit dem blossen Auge annähernd beurtheilen, wobei die Veränderungen der Meniscusreflexe die Schätzung erleichtern.

Die Berechnung unserer Versuche hätte, die Theorie als richtig vorausgesetzt, durch Combination der Gleichung:

$$\alpha = \big(G - r^2 \pi y (\sigma_1 - \sigma_2)\big) / (2 r \pi \sin \vartheta),$$

wo G das scheinbare Gewicht der zur Erzeugung der capillaren Senkung y erforderlichen Massen ist[1]), mit der Entwickelung V zu erfolgen. Da aber das Resultat der Versuche ein gegentheiliges ist, die geometrische Form der Oberfläche aber wahrscheinlich der Theorie entspricht, so wurde bei diesen Versuchen zweckmässig ein anderer Modus der Berechnung eingeschlagen. Aus den zu $\vartheta = 90^0$ resp. $\vartheta = \vartheta_n$ (wenn $\vartheta = 90^0$ nicht beobachtet war) gehörigen Capillarhöhen wurde die Capillarconstante berechnet; unter Zugrundelegung dieser wurden bei den übrigen Versuchen einer Beobachtungsreihe aus den Capillarhöhen y die Winkel ϑ ermittelt, und mit diesen nach der vorstehenden Gleichung ein neuer Werth von α berechnet, der aber im Gegensatze zur Theorie, nie mit dem ersteren übereinstimmte.

In meiner Dissertation sind die zahlreichen Versuchsreihen zusammengestellt, welche sämmtlich dasselbe Verhalten zeigen.[2]) Ich kann mich jedoch darauf beschränken, zur Charakterisirung desselben eine einzige Beobachtungsreihe hierher zu setzen.

---

1) Eine kleine Wägungscorrection konnte hierbei vernachlässigt werden.

2) Vgl. die Tabellen in meiner Dissertation p. 34—40.

Schwimmer mit äusserem Halbmesser von 44,4829 mm, innerem von 41,2376 mm.

No.	y	G	ϑ	$\bar{a}$	Bemerkungen
1	0,8069	5644,6	16° 43′	7,981	$t = 16°$
2	1,3318	9261,5	27 45	7,713	
3	1,7339	12019,3	36 22	7,652	
4	1,9944	13788,1	42 3	7,597	$\vartheta = \vartheta_n$ geschätzt
5	2,2705	15630,4	48 12	7,431	
6	2,6867	18360,1	57 46	7,285	
7	3,1200	21170,1	68 11	7,032	
8	3,9399	22801,4	90	6,972	die Fläche durch die innere Kante des Schwimmers begrenzt.
9	4,1274	23689,5	95 31	6,552	
10	4,2364	24183,2	98 59	6,261	

Eine Belastung mit zwei weiteren — groben — Schrotkörnern von ca. 0,9 g Gewicht brachte den Schwimmer zum Sinken, ehe es zur Ablesung kam.

In der vorstehenden Tabelle bedeutet $\bar{a}$ die nach der Gleichung $\left(G - r^2\pi y(\sigma_1 - \sigma_2)\right)/(2r\pi \sin\vartheta)$ berechnete Grösse, die nach der Theorie mit dem aus $y = 3{,}9399$ mm und $\vartheta = 90°$ berechneten Werthe von a übereinstimmen sollte. Für letzteren ergibt sich 8,222[1]), also ein ausnahmsweise grosser Werth, wie wir ihn nur in einigen Bestimmungen von Quincke sonst finden. Indess wird er durch Nr. 4 derselben Versuchsreihe bestätigt, wo, wenn der Berechnung wirklich $\vartheta = \vartheta_n$ zu Grunde gelegt worden wäre, ein noch grösserer Werth für $\bar{a}$ sich ergeben hätte. — Wir sehen, dass der Werth von $\bar{a}$ stetig abnimmt, dass also *das Gewicht, das nöthig ist, um eine bestimmte Depression y hervorzubringen, bei gegebener Oberflächenspannung kleiner ist als das theoretische.* Man könnte vermuthen, dass die Differenz $a - \bar{a}$ für unendlich kleines y verschwindet; indess bemerke ich, dass das Ergebniss der anderen Versuche nicht derartig ist, um mit Sicherheit eine solche Behauptung aussprechen zu können. Gemeinsam ist allerdings den Versuchen eine durchschnittliche Abnahme von $a - \bar{a}$ mit y.

Die vorstehenden Versuche beziehen sich auf — in Bezug auf die Luft — convexe Sattelflächen. Es war von Interesse, auch einige Versuche an concaven Sattelflächen

1) Die sämmtlichen sonst für a gefundenen Werthe sind kleiner als 8.

anzustellen. Diese Versuche sind deshalb schwieriger, weil man hier zuerst den Schwimmer bis zum allseitigen Verschwinden des Meniscus belasten, um die richtige Vertheilung der Massen zu erzielen, und dann wieder einen Theil der Belastung aus dem Körper entfernen muss, um einen concaven Meniscus zu erhalten, wobei der Rand des Schwimmers horizontal bleiben soll. Letzteres durch directe Beobachtung mit dem Kathetometer festzustellen war bei der benutzten Anordnung nicht möglich, wenngleich es durch Hülfe einer passenden Vorrichtung leicht geschehen kann. Ich begnügte mich mit der Constatirung der Thatsache, dass, nachdem dieselbe Gewichtsmenge, die vorher aus dem Schwimmer entfernt war, wieder in ihn hineingebracht war, womit der betreffende Versuch zugleich sein Ende erreicht hatte, die Oberfläche keinen Meniscus mehr zeigte. Hierdurch war es wahrscheinlich gemacht, dass auch während der Versuche der Rand des Schwimmers hinlänglich horizontal geblieben war. Im übrigen waren schon wenige Beobachtungen ausreichend, um die Frage, zu deren Beantwortung sie angestellt waren, in dem Sinne zu entscheiden, dass — und zwar dies in Uebereinstimmung mit der Theorie — dasselbe Gewicht zur Beseitigung eines concaven wie zur Erzeugung eines convexen Meniscus von gleicher Höhe erforderlich ist.

Berechnet man die Versuche, bei denen ϑ in der Nähe des rechten Winkels liegt, auf Grund der Theorie, so würde man einen Werth für α finden, der von dem unter $\bar{\alpha}$ enthaltenen sehr wenig abweicht, aus dem rein mathematischen Grunde, dass $\sin\vartheta$ in der Nähe von 90^0 von 1 um Grössen der zweiten Ordnung verschieden ist; ich bemerke dies, um jeden Einwand in dieser Beziehung von vornherein abzuschneiden.

Was ferner die Genauigkeit betrifft, mit der die Bestimmungsstücke eines einzelnen Versuchs ermittelt werden können, so darf G als fehlerlos betrachtet werden, und y kann bis auf etwa 0,005 mm als richtig angenommen werden; ebenso sind, wie wiederholte Messungen derselben ergaben, auch die mittleren Durchmesser in maximo mit einer Unsicherheit von einigen Tausendteln eines Millimeters behaftet. Höchstens könnte es sich darum handeln, ob auch wirklich

die Flächen genau durch die äussere, resp. innere Kante begrenzt waren. Hierauf ist zu erwidern, dass, sobald einmal die Flüssigkeit die äussere Kante überschritten hat, sie in ganz kurzer Zeit bis zur inneren vordringt; dass andererseits die innere Kante vollständig ihren Zweck erfüllt, geht daraus hervor, dass der Schwimmer bei stumpfwinkeligem ϑ Tage lang sich halten konnte, ohne unterzusinken. Endlich hätte man noch die Abweichung der Randkanten von einer geometrischen Linie in Betracht zu ziehen; indess die Erwägung, dass in die Finalgleichung der Theorie nur Volumina und keine einzelnen Linienelemente eingehen, zeigt, dass auch dieser Einwand widerlegt werden kann.

Bei den benutzten Gleichungen ist ferner $h = 0$ vorausgesetzt worden, was ja in aller Strenge nur bei unendlicher Ausdehnung der Oberfläche der Fall ist. Allerdings liegt der Einfluss der Vernachlässigung von h gerade in Richtung der von uns beobachteten Abweichungen; indess konnte man sich sowohl durch Rechnung als auch durch den Versuch überzeugen — indem durch langsames Hineintropfen der Meniscus an der Wand des äusseren Gefässes fast zum Verschwinden gebracht wurde, ohne dass sich die geringste Aenderung des Versuchsergebnisses zeigte, trotzdem hierdurch h (und zwar exponentiell) verkleinert wird —, dass auch die Vernachlässigung von h das Versuchsresultat nicht zu erklären vermag.

Die Hauptschwierigkeit liegt offenbar in der genauen Bestimmung von $\vartheta = 90^0$. Zwar stimmen die Ergebnisse für $\vartheta = 90^0$ und $\vartheta = \vartheta_n$, soweit sich dies bei den angewandten Methoden erwarten liess [1]), mit einander befriedigend überein, indess wäre es doch möglich, dass irgend eine mir verborgen gebliebene Fehlerquelle das Urtheil für $\vartheta = \pi/2$ und $\vartheta = \vartheta_n$ in demselben Sinne beeinflusst hätte. Ich will hiermit andeuten, in welcher Richtung weitere Untersuchungen über den Gegenstand, zu denen mir vorläufig die Gelegenheit fehlt, nach meiner Ansicht zu arbeiten hätten, um eine endgültige Entscheidung der angeregten Frage herbeizuführen. Die auf die Horizontirung der Schwimmer, resp. die genaue Bestimmung seiner etwaigen Neigung abzielenden

---

1) Vgl. Dissertation p. 41.

Maassnahmen lassen sich leicht noch bedeutend vervollkommnen.

Es erübrigt noch, einige Worte über das Verhältniss unseres Versuchsergebnisses zu dem Wilhelmy'schen von ihm irrthümlich mit einer „Oberflächenverdichtung" in Zusammenhang gebrachten hinzuzufügen. Wie eine leichte Ueberlegung zeigt, ergeben die Versuche an den concaven Sattelflächen scheinbar das entgegengesetzte Resultat. Man kann sie aber in Uebereinstimmung bringen, wenn man annimmt, dass die Differenz $\alpha - \bar{\alpha}$ mit zunehmender Eintauchstiefe abnimmt. Die von Wilhelmy aus der tiefsten Eintauchung bei ebenen Glasplatten berechnete Capillaritätsconstante des Aethylalkohols, 2,615, die dann dem wahren Werth näher kommen müsste, ist noch kleiner als unser Mittelwerth und würde also nicht gegen eine solche Annahme sprechen. — Vermuthungsweise möchte ich noch aussprechen, dass man wenigstens qualitativ dieses Verhalten erkären könnte durch die Vorstellung, dass die Niveauflächen im Inneren der Flüssigkeit in der Nähe des festen Körpers im Sinne der freien Oberfläche, die doch auch eine Fläche gleichen Druckes ist, modificirt werden, ein Einfluss, der mit wachsender Tiefe abnehmen müsste. Analytisch würde sich dies vielleicht durch eine andere Form des Wirkungsgesetzes zwischen der Flüssigkeit und dem festen Körper ausdrücken. Allerdings steht eine derartige Anschauung mit den bisher gültigen Vorstellungen über die Capillarkräfte in Widerspruch.

Hrn. Gustav Hansemann und Hrn. Geh. Rath Liebreich. welche mir durch ihre gütige Unterstützung die Ausführung der vorliegenden Arbeit ermöglichten, erlaube ich mir meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Berlin, November 1890 — Juni 1891.

IV. *Ueber die Dämpfung schneller electrischer Schwingungen;*
von V. Bjerknes aus Christiania.

(Hierzu Taf. I Fig. 6—10.)

---

1. Die schnellen electrischen Schwingungen, welche infolge eines wirksamen Funkens erst im primären, dann im secundären Stromkreise auftreten, sind nach kurzer Zeit wieder vollständig verschwunden. Ehe das Inductorium Zeit hat, einen neuen Funken zu erzeugen, muss schon längst Gleichgewicht eingetreten sein. Einfache Ueberlegungen machen dies jedenfalls sehr wahrscheinlich. So beträgt in den folgenden Versuchen die Schwingungszahl etwa 30 Millionen in der Secunde: der Unterbrecher bewirkt in derselben Zeit 42 Contacte. Zwischen zwei Funken können also mehr als 700 000 Schwingungen ohne neue Energiezufuhr ablaufen. Bei Pendeln oder Stimmgabeln genügt dies zum vollständigen Absterben der Bewegung, selbst wenn man jeden Widerstand möglichst entfernt. Bei den electrischen Schwingungen liegen in der Energieausstrahlung und dem Widerstande kräftigere Ursachen der Dämpfung vor, und das Gleichgewicht muss sich in beiden Stromkreisen nach einer viel geringeren Anzahl von Schwingungen herstellen.

Die Kenntniss der Gesetze für das Absterben der electrischen Schwingungen ist in mehrfacher Hinsicht von Interesse. Denn erstens lassen sich aus der Annahme einer hinlänglich starken Dämpfung der primären Schwingungen die bekannten Resultate der Herren Sarasin und de la Rive, die sogenannte multiple Resonanz, theoretisch ableiten, was ich in einer folgenden Abhandlung zeigen werde. Andererseits können Untersuchungen über die Dämpfung ein Licht werfen auf die Frage von der Energieausstrahlung und weiter können sie die Berechnung des Widerstandes gegen diese schnell wechselnden, nur in den äusseren Schichten kreisenden Ströme ermöglichen.

2. In dem Folgenden mache ich den Versuch, einen Werth für die Dämpfung im primären Stromleiter aus der

Schärfe der Resonanzerscheinung abzuleiten. Je mehr Schwingungen nämlich im primären Leiter einander folgen, desto mehr derselben werden auch bei vorhandener Resonanz ihre Wirkung im secundären Leiter verstärken können. Aus dem Maasse also, in welchem die Wirkung bei vorhandener Resonanz die Wirkung bei nicht vorhandener Resonanz übertrifft, ist ein Rückschluss auf die Zahl der Schwingungen des primären Leiters möglich. Vorausgesetzt ist dabei allerdings, dass die Dämpfung des secundären Leiters verhältnissmässig klein sei. Dies wird aus verschiedenen Betrachtungen und Versuchsergebnissen wahrscheinlich gemacht.

Für solche Leser, welche sich für die Einzelheiten weniger interessiren, möchte ich schon hier das Ergebniss meiner Versuche mittheilen. Ich finde, dass unter den üblichen Verhältnissen die Dämpfung des primären Leiters sehr stark ist. Jede Elongation beträgt höchstens 0,77 der vorhergehenden Elongation nach derselben Seite. Für den bestimmten Fall, auf welchen sich meine besten Versuche beziehen, gibt die Fig. 9 ein Bild des zeitlichen Ablaufs der Schwingungen in der üblichen Weise. Die Figuren 10_a und 10_b veranschaulichen in derselben Weise die Schwingungen im secundären Stromkreise. wenn die Eigenschwingungen derselben gleich schnell (*a*) oder um $^1/_{10}$ schneller (*b*) als die des primären Leiters ablaufen.

Die Arbeit wurde im Laufe des Wintersemesters in dem hiesigen physikalischen Institut ausgeführt. Die Grundzüge der Methode, sowie viele werthvolle Winke bei den Einzelheiten der Ausführung verdanke ich Hrn. Prof. Hertz. Auch will ich nicht unterlassen, zu erwähnen, dass ich bei diesen Arbeiten viel Nutzen aus den Vorlesungen des Hrn. Poincaré über Electrodynamik gezogen habe. Diese Vorlesungen, die ich im Sommersemester 1890 hörte, sind jetzt in Druck erschienen.[1]) Mit den in der nachträglich hinzugefügten Note V l. c. p. 247 ausgesprochenen Gedanken wird man wesentliche Uebereinstimmungen finden.

---

1) H. Poincaré, Electricité et Optique II. Paris 1891. Georges Carré, Editeur.

I. Die Instrumente und die Vorversuche.

3. Ein vollständiges Bild der Resonanzerscheinungen erhält man durch eine *Messung der Intensität der secundären Schwingungen bei verschiedenen bekannten Verhältnissen zwischen der Schwingungsdauer der beiden Stromkreise.* Diese Intensität lässt sich aus der Länge des secundären Funkens abschätzen, aber vortheilhafter ist die Anwendung eines neuen Hülfsmittels: der durch die electrischen Schwingungen hervorgerufenen mechanischen Kräfte.[1])

4. Die allgemeine Aufstellung bei dieser Intensitätsmessung ersieht man aus Fig. 6.

Der primäre Stromleiter *CC'* ist, abgesehen vom Inductorium, ein Umdrehungskörper. Jede der Capacitäten *CC'* ist eine kreisförmige Scheibe aus Zinkblech, 40 cm im Durchmesser, auf einem hölzernen Fusse festgenagelt und im Mittelpunkte mit einer Polschraube zum Einklemmen der Leitungsdrähte versehen. Diese bestehen aus 2 mm starken Kupferdrähten von verschiedener Länge, je nach der gewünschten Schwingungsdauer. Die Funken springen über zwischen Messingkugeln von 2 cm Radius, oder zwischen kleinen Kugelschalen von 1 cm Radius. Meistens wurde ein kleines, durch zwei kleine Accumulatoren gespeistes Inductorium benutzt. Einige Versuche wurden auch mit einem grossen Ruhmkorff mit Quecksilberunterbrecher gemacht, welcher durch fünf Accumulatoren erregt wurde. Das Inductorium wurde immer möglichst nahe gestellt, die Zuleitungsdrähte waren kurz und dünn und in kleinen Löchern auf der Rückseite der Kugeln befestigt.

Der secundäre Stromkreis bestand aus 2 mm starkem Kupferdraht, welcher ein Quadrat von 60 cm Seitenlänge bildete und war genau in einer Meridianebene des primären Leiters aufgestellt, 50 cm von demselben entfernt. Die Seite *a* konnte zur Aenderung der Schwingungsdauer durch andere ersetzt werden. Bei *E* war der secundäre Kreis unterbrochen; hier war eine Art von Electrometer für die erwähnte Intensitätsmessung eingeschaltet.

---

1) H. Hertz, Wied. Ann. **42.** p. 407. 1891.

5. Infolge der Electricitätsbewegung ist der eine Pol positiv, der andere negativ, oder umgekehrt. Ein in dem Zwischenraum aufgehängter kleiner Leiter wird durch Influenz in einer entsprechend wechselnden Weise electrisirt und also von beiden Polen angezogen. Sehr zweckmässig ist es, den Polen die Gestalt von Quadranten, die diametral einander gegenüber liegen, zu geben, und den kleinen Leiter in der bekannten Sectorenform einer Electrometernadel herzustellen. (Siehe Fig. 7.)

Die Quadranten hatten, inwendig gemessen, 3 cm Radius und 1,6 cm Höhe, der kleinste Abstand zwischen Nadel und Quadrant betrug 0,8 cm. Bei diesem Abstand sprangen nie sichtbare Funken über, doch trat bisweilen Electrisirung der Nadel ein, was sich sogleich durch eine Verlegung des Nullpunktes zu erkennen gab. Die Beobachtung wurde dann verworfen und die Nadel durch Berührung entladen. Zum Aufhängen diente ein 2 cm langer Quarzfaden, die Nadel selbst war aus dünn ausgewalztem Aluminium und hatte einen Spiegel, dessen Ablenkung mit Fernrohr und Scala beobachtet wurde. Vom Platz am Fernrohr aus liess sich mittelst Fäden das Inductorium in Gang setzen. Es wurde immer der erste Ausschlag beobachtet, da sich dieser als ziemlich constant erwies, während bei fortgesetztem Gange des Inductoriums eine dauernde Ruhelage nicht erreicht wurde. Der Ausschlag betrug bei Resonanz meistens 30—40 Scalentheile. Zum Vergleich kann dienen, dass der Ausschlag für 20 Daniell-Elemente 19 Scalentheile war.

Das Electrometer steht, wie man aus Fig. 6 sieht, in der gemeinschaftlichen neutralen Ebene der zwei Stromkreise. Bei dieser Aufstellung konnte ich keine Ablenkung durch electrostatische Influenz beobachten; als Controle wurden die Kugeln so weit auseinander gezogen, dass keine Funken mehr übersprangen, es trat dann keine Ablenkung ein. Nur bei sehr schiefer Aufstellung zeigten sich diese Ausschläge; die Anwendung von Schutznetz war deshalb überflüssig.

6. *Zur Veränderung der Schwingungsdauer des secundären Kreises* wurden neun verschiedene Drähte *a* hergestellt. Der erste war gerade, die folgenden hatten in der Mitte eine gleichmässig zunehmende Anzahl Spiralwindungen; der mitt-

lere (Nr. 5) 10, der letzte (Nr. 9) 20. Alle waren aus 2 mm starkem Kupferdraht, Radius und Ganghöhe der Spiralen betrug etwa 2 cm. Die Gesammtlängen der secundären Kreise Nr. 1, 5 und 9 waren 240, 320 und 400 cm.

Durch Einschalten von geraden Drähten verschiedener Länge zwischen die Capacitäten und die Kugeln konnte der primäre Leiter in Resonanz mit irgend einem dieser neun secundären Kreise gebracht werden. Mittelst der Ausschläge im Electrometer konnten die entsprechenden Drahtlängen bis auf 1 cm genau bestimmt werden. Abstimmung nach den Kreisen 1, 5 und 9 wurde vorgenommen und die entsprechenden Längen L des primären Leiters, wenn von C bis C' gemessen, gleich 164, 204 und 246 cm gefunden. Auf den mittleren von diesen Werthen, $L = 204$ cm, bezieht sich die Untersuchung.

7. Die einzelne Schwingungsdauer wurde durch Messen von Drahtwellen ermittelt. Da es nur auf die Verhältnisszahlen ankommt, ist die vielleicht noch nicht entschiedene Frage von der Fortpflanzungsgeschwindigkeit längs Drähten hier von keinem Einfluss.

Der secundäre Kreis mit dem Electrometer war nicht leicht an einem Draht entlang zu verschieben. Es wurde deshalb ein zweiter beweglicher Kreis verfertigt, hierin die Spirale Nr. 5 eingeschaltet, und die Resonanz mit dem principalen primären Leiter durch Aenderung der Capacitäten an den Drahtenden hergestellt. Die Abstimmung geschah in gewöhnlicher Weise durch Beobachtung der secundären Funken; diese Methode gewährt zwar keine grosse Genauigkeit, doch ist auch hier ein Fehler nur für die absoluten Wellenlängen von merkbarem Einfluss, nicht für die Verhältnisszahlen. In diesem beweglichen Secundärkreise wurden nacheinander die Drähte Nr. 1, 5 und 9 eingeschaltet, und die von dem entsprechenden primären Leiter, $L = 164$, 204, 246 cm erzeugten Wellen gemessen. Die Messung wurde also immer bei Resonanz vorgenommen; hierdurch eliminiren sich die Fehler, die durch die Erscheinung der „multiplen Resonanz“[1]) eintreten können, und man findet die gemein-

1) Sarasin u. de la Rive, Arch. des scienc. phys. et nat. **23.** p. 113. 1890.

schaftlichen Wellenlängen λ des benutzten primären und secundären Kreises. Die Resultate aus einer grösseren Anzahl Messungen waren:

Secundär Nr.	1	5	9
Primär	$L_1 = 164$	$L_5 = 204$	$L_9 = 246$
Wellenlänge	$\lambda_1 = 385{,}7$	$\lambda_5 = 443{,}0$	$\lambda_9 = 499{,}5$

Die gemeinschaftliche Schwingungsdauer T_5 des mittleren primären Leiters und des entsprechenden secundären wähle ich als Zeiteinheit. Dann wurden für die Kreise 1 und 9:

$$x_1 = \frac{T_1}{T_5} = \frac{\lambda_1}{\lambda_5} = 0{,}873, \qquad x_9 = \frac{T_9}{T_5} = \frac{\lambda_9}{\lambda_5} = 1{,}128.$$

Hieraus wurde durch Interpolation folgende Tabelle (I) der *relativen Schwingungsdauer $x = T_n / T_5$ für sämmtliche neun secundäre Kreise* berechnet:

(I)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$x =$	0,873	0,904	0,936	0,968	1	1,032	1,064	1,096	1,128

II. Versuchsresultate.

8. Für die Intensität der secundären Schwingungen hat man ein relatives Maass in den Electrometerausschlägen E_n. Diese können jetzt bei den oben bestimmten neun Werthen der relativen Schwingungsdauer x_n beobachtet werden, indem man den mittleren primären Leiter, $L = 204$ cm, unverändert lässt und die neun verschiedenen Drähte a in den secundären Kreis einschaltet. Als Beispiel kann folgende Beobachtungsreihe angeführt werden:

$x_n =$	0,873	0,904	0,936	0,968	1	1,032	1,064	1,096	1,128
$E_n =$	5	7,3	11,7	22,0	39,9	23,3	8,6	4,8	2,1

Trägt man die Schwingungsdauern als Abscissen, die Electrometerausschläge als Ordinaten auf, so erhält man eine Curve, die für die Abscisse 1, also bei gleicher Schwingungsdauer, ein sehr hervortretendes Maximum hat.

Zwei gleich nacheinander genommene Beobachtungsreihen gaben meistens bis auf ein paar Procent dieselben Zahlen. Aber bei verschiedener Anordnung schwankte die Intensität. Um dann die verschiedenen Curven miteinander vergleichen zu können, habe ich alle Ordinaten so reducirt, dass das Maximum die Höhe 1 erhielt, was einfach durch Division sämmtlicher Electrometerausschläge durch den Ausschlag

bei Resonanz geschieht. Diese Zahlen, $y = E_n / E_5$ sind in den folgenden Tabellen aufgeführt.

9. Mit dem kleinen Inductorium und Funken von 1 bis 2 mm Länge zwischen Messingkugeln wurden folgende Zahlen gefunden als Mittel aus acht Beobachtungsreihen:

(II)									
$x =$	0,873	0,904	0,936	0,968	1	1,032	1,064	1,096	1,128
$y =$	0,116	0,186	0,306	0,583	1	0,60	0,224	0,128	0,062

Diese Curve ist in Fig. 8 stark aufgetragen, aber mit sämmtlichen Ordinaten auf die Hälfte reducirt, da sonst die Curve zu scharf wird.

Viel grössere Funkenlängen waren bei dieser Anordnung nicht zu erreichen. Dagegen gelang es, als die Kugeln durch kleine Kugelschalen von 1 cm Radius ersetzt wurden. Jede Zeile in der folgenden Tabelle ist Mittel aus vier Beobachtungsreihen. In der ersten Verticalcolumne stehen die Längen des primären Funkens in Millimetern.

(III).

	0,873	0,904	0,936	0,968	1	1,032	1,064	1,096	1,128
1	0,14	0,20	0,30	0,59	1	0,68	0,27	0,13	0,076
2	0,15	0,21	0,34	0,65	1	0,71	0,33	0,15	0,087
3	0,16	0,23	0,34	0,69	1	0,75	0,35	0,17	0,096
4	0,19	0,25	0,37	0,70	1	0,74	0,37	0,20	0,103
5	0,24	0,31	0,47	0,78	1	0,82	0,43	0,22	0,124

Diese Curven stimmen im allgemeinen Verlauf gut mit der in Fig. 8 aufgetragenen überein, nur werden sie bei wachsender Funkenlänge allmählich stumpfer. Letzteres setzt sich bei weiterem Steigen der Funkenlänge über 5 mm fort, aber die Erscheinungen wurden hier an der Grenze der Leistungsfähigkeit des Inductoriums sehr unregelmässig.

10. Mit dem grossen Inductorium erhielt ich Resultate, die im allgemeinen mit den obigen übereinstimmten, nur waren die Erscheinungen bei weitem unregelmässiger. Die Curven erschienen meistens etwas weniger scharf, aber die Abnahme der Schärfe bei wachsender Funkenlänge war auch langsamer. Noch bei 8 mm habe ich gelegentlich sehr deutlich ausgebildete Resonanzcurven erhalten, ungefähr wie die letzte in der Tabelle III.

III. Zur Theorie des secundären Kreises.

11. Zur Darstellung des Vorgangs im secundären Kreise benutze ich die Gleichung für das gedämpfte Pendel, welches durch eine gedämpfte periodische Kraft in Bewegung gesetzt wird. Es sei φ der Parameter, durch welchen der Abstand vom Gleichgewicht angegeben wird, sagen wir der Potentialunterschied zwischen den zwei Polen. Dann ist:

$$(1) \qquad \frac{d^2\varphi}{dt^2} + 2\beta\frac{d\varphi}{dt} + (b^2 + \beta^2)\varphi = \mathfrak{A}e^{-\alpha t}\cos at.$$

Die Kraft auf der rechten Seite rührt von dem primären Stromkreise her. Wie gewöhnlich ist:

$$(1') \qquad a = \frac{2\pi}{T}, \qquad \alpha = \frac{\gamma}{T},$$

wo T die Schwingungsdauer und γ das logarithmische Decrement der primären Schwingungen bedeutet. Die Wahl des Cosinus ist so begründet: die Schwingungen sollen zur Zeit $t = 0$ anfangen; in diesem Augenblicke besteht im umgebenden Raume eine electrostatische Kraftvertheilung. Die erste Schwankung fängt damit an, dass in der Nähe vom primären Leiter diese Kraft abfällt, was durch den Cosinus ausgedrückt ist. In grossen Entfernungen wird das Verhältniss dagegen ein anderes, indem die electrostatische Kraftvertheilung umgekehrt wie die dritte, die sich fortpflanzende Welle umgekehrt wie die zweite Potenz der Entfernung abnimmt.

Der Form nach ist (1) identisch mit der bekannten von Thomson für electrische Schwingungen aufgestellten Gleichung. Aber wir verzichten hier auf die Darstellung der Coëfficienten durch Capacität, Selbstpotential und Widerstand des Stromkreises. Vom Standpunkte der Maxwell'schen Theorie aus sind Capacität und Selbstpotential nur für statische und stationäre Zustände streng definirte Begriffe. Erfahrungsmässig sind sie auch zur Darstellung hinlänglich langsamer dynamischer Vorgänge brauchbar, aber bis zu welcher Grenze ist bisher weder theoretisch noch experimentell festgestellt worden.

Es sei zuletzt noch bemerkt, dass die Gleichung (1) nicht ein vollständiges Bild der Electricitätsbewegung im secun-

dären Stromkreise geben soll. Dies kann nur eine partielle Differentialgleichung leisten, in welcher zugleich eine oder mehrere Coordinaten als unabhängige Variable vorkommen. Die Gleichung (1) beruht deshalb auf der Hypothese, dass die Bewegung im secundären Kreise hinlänglich einfach ist, um in Bezug auf Schwingungsdauer und Dämpfung durch die Bewegung eines Einzeltheilchens repräsentirt werden zu können.

12. Das allgemeine Integral dieser Gleichung findet man nach allgemein bekannten Methoden:

$$(2) \qquad \varphi = A e^{-\alpha t} \sin (at + a') + B e^{-\beta t} \sin (bt + b'), \qquad \text{wo:}$$

$$(2_1) \quad A = \frac{\mathfrak{A}}{\sqrt{(b^2 + (\alpha - \beta)^2 - a^2)^2 + 4a^2(\alpha - \beta)^2}}, \quad a' = \operatorname{arc\,tg} \frac{a^2 - (\alpha - \beta)^2 - b^2}{2a(\alpha - \beta)}.$$

Vorzeichen und Quadranten können auf folgende Weise bestimmt werden: A hat dasselbe Vorzeichen wie $\beta - \alpha$; a' liegt zwischen $+\pi/2$ und $-\pi/2$.

Gleichung (2) zeigt, *dass die Bewegung im secundären Stromkreise sich darstellen lässt als eine Superposition von zwei Schwingungen.*

Die ersteren sind gewissermaassen *gezwungene Schwingungen*; die entsprechende Schwingungsdauer und Dämpfung ist die des primären Leiters; die Amplitude A und die Epoche a' sind direct durch die Constanten der Differentialgleichung gegeben.

Die zweiten sind *freie Eigenschwingungen*, die mit der dem secundären Kreise eigenen Schwingungsdauer und Dämpfung ablaufen. Die Amplitude B und die Epoche b' dieser Schwingungen sind Integrationsconstanten, die erst durch die Anfangsbedingungen zu bestimmen sind.

Im Anfangsaugenblicke befindet sich der secundäre Kreis im Gleichgewicht. Dies gibt:

$$t = 0, \qquad \varphi = 0, \qquad \frac{d\varphi}{dt} = 0.$$

Hieraus ergibt sich:

$$(2_2) \qquad \begin{cases} B = \dfrac{\mathfrak{A}\sqrt{b^2 + (\alpha - \beta)^2}}{b\sqrt{(b^2 + (\alpha - \beta)^2 - a^2)^2 + 4a^2(\alpha - \beta)^2}}, \\[2ex] b' = \operatorname{arc\,tg} \dfrac{b}{\alpha - \beta} \, \dfrac{a^2 - (\alpha - \beta)^2 - b^2}{a^2 + (\alpha - \beta)^2 + b^2}, \end{cases}$$

wo B im Vorzeichen A entgegengesetzt ist und b' zwischen $\pi/2$ und $-\pi/2$ liegt.

IV. Berechnung der Resonanzcurve in erster Annäherung.

13. Ich benutze von jetzt an die in der Einleitung erwähnte Voraussetzung, *dass die Schwingungen im primären Stromkreise bedeutend stärker gedämpft sind als diejenigen im secundären.* Mehrere Gründe machen diese Annahme sehr wahrscheinlich.

Im primären Kreise liegen, soweit wir es übersehen können, die kräftigsten Ursachen der Dämpfung vor. Erstens muss die daselbst vorhandene Funkenstrecke einen bedeutenden Zuschlag zu dem Widerstand geben. Freilich darf diese Ursache nicht überschätzt werden. Gewöhnlichen Strömen gegenüber wäre der Widerstand in den kurzen Kupferdrähten ganz gegen denjenigen in der Funkenstrecke zu vernachlässigen; aber dies ist vielleicht hier nicht mehr der Fall, wo die Ströme nur in dünnen Oberflächenschichten kreisen. Zweitens muss die Energieausstrahlung von einem offenen Leiter wie dem primären grösser ausfallen, als von einem fast geschlossenen wie dem secundären; in welchem Maasse kann allerdings erst eine vollständige Durchführung der Aufgabe nach der Maxwell'schen Theorie entscheiden.

Andererseits erlaubt diese Hypothese, wenn einmal zugelassen, eine Bestimmung der Dämpfung in beiden Stromkreisen, wie ich es in dem Folgenden zeigen werde. Für den secundären Kreis hat die Messung allerdings keinen grossen quantitativen Werth, aber sie bestätigt doch durchaus unsere Annahme.

In mathematischer Form besagt diese Hypothese, dass in unseren Formeln (2) α gross gegen β sei.

14. Mit den Schwingungen im primären Leiter sterben die gezwungenen Schwingungen im secundären hin; die Eigenschwingungen bleiben dagegen, und die Gl. (2) reducirt sich nach kurzer Zeit auf:

$$\varphi = B e^{-\beta t} \sin(bt + b'), \tag{3}$$

wo B, durch Vernachlässigung von β neben α, sich reducirt auf:

$$(3_1) \qquad B = \frac{\mathfrak{A}\sqrt{b^2 + \alpha^2}}{b\sqrt{(b^2 + \alpha^2 - a^2)^2 + 4a^2\alpha^2}}.$$

Diese Formel erlaubt gleich eine obere Grenze für α zu finden. Die Resonanzerscheinung beruht darauf, dass die Grösse unter der Wurzel im Nenner ein Minimum hat. Dies findet statt, wenn:

$$b = \sqrt{a^2 - \alpha^2} \quad \text{oder} \quad a = \sqrt{b^2 - \alpha^2}.$$

Dieses Minimum, und also jede Spur von Resonanz, verschwindet, wenn $\alpha > a$ oder $\alpha > b$. In den Versuchen haben wir implicite vorausgesetzt, dass die grösste Resonanz bei gleicher Schwingungsdauer, $b = a$, stattfinde. Hiernach darf α^2 neben a^2 oder b^2 vernachlässigt werden. Benutzt man dies in der Gl. (3_1), so erhält man etwas vereinfacht:

$$(3_2) \qquad B = \frac{\mathfrak{A}}{\sqrt{(b^2 - a^2)^2 + 2\alpha^2(b^2 + a^2)}}.$$

Eine beliebig grosse Dämpfung kann also nach unserer Methode nicht ohne weiteres gefunden werden. Die Vernachlässigung von α^2 gegen a^2 entspricht nach den Relationen (1′) der Vernachlässigung von γ^2 gegen $4\pi^2$. Für $\gamma = 1$ steigert sich der entsprechende Fehler zu etwas mehr als 2 Proc. Dies entspricht Schwingungen, in denen das Verhältniss zweier aufeinander folgenden Elongationen nach derselben Seite $1/e = 0{,}37$ beträgt.

15. Auf die Electrometernadel wirkt jederzeit eine Kraft proportional φ^2. Im Zeitelement gibt dies einen Impuls $\varphi^2 dt$. Bei der Berechnung der totalen Impulse J können wir ohne merklichen Fehler die Integration bis $t = \infty$ erstrecken. Denn, wie in der Einleitung bemerkt, können, ehe das Inductorium wieder neue Schwingungen erzeugt, hunderttausende von Schwingungen ablaufen, und dies genügt zu einem vollständigen Absterben der Bewegung. Also:

$$(4) \qquad J = \int_0^\infty \varphi^2 dt.$$

Nach jedem wirksamen Funken im primären Stromkreise erhält also die Nadel einen solchen Impuls, und die Electrometerausschläge E werden proportional J.

Setzt man hier den Werth (3) von φ ein und integrirt,

so erhält man mit Nichtberücksichtigung eines Correctionsgliedes, das sich nur bei extrem grossen Werthen der Dämpfung β geltend macht:

$$(4_1) \qquad J = \frac{B^2}{4\beta}.$$

Diese Formel wird später zur Bestimmung von β benutzt. Um die Resonanzcurve zu berechnen, führen wir den Werth (3_2) von B ein:

$$(4_2) \qquad J = \frac{\mathfrak{A}^2}{4\beta} \cdot \frac{1}{(b^2 - a^2)^2 + 2\alpha^2(b^2 + a^2)}.$$

Für $a = b$ hat J seinen Maximalwerth:

$$(4_3) \qquad J_m = \frac{\mathfrak{A}^2}{4\beta} \cdot \frac{1}{4\alpha^2 a^2}.$$

Wegen der Proportionalität zwischen den Impulsen J und den Electrometerausschlägen E ist:

$$y = \frac{E_n}{E_5} = \frac{J}{J_m}, \quad \text{das heisst:} \quad y = \frac{4\alpha^2 a^2}{(b^2 - a^2)^2 + 2\alpha^2(b^2 + a^2)}.$$

Als Abscisse für die experimentellen Resonanzcurven haben wir $x = T_n / T_5 = a/b$ benutzt. Weiter führen wir ein das logarithmische Decrement γ, $\gamma = \alpha / T = 2\pi . \alpha / a$. Dann kommt als Gleichung für die Resonanzcurve:

$$(5) \qquad y = \frac{2\gamma^2 x^4}{2\pi^2(1 - x^2)^2 + \gamma^2(1 + x^2)x^2}.$$

Man sieht gleich, dass diese Curve für $x = 1$ ein Maximum $y = 1$ hat, wie es mit der experimentellen Curve der Fall war. Die Gleichung enthält einen Parameter, das logarithmische Decrement γ; mit abnehmendem Werthe desselben tritt das Maximum immer schärfer hervor.

Auflösung nach γ^2 ergibt:

$$(5_1) \qquad \gamma^2 = \frac{2\pi^2(1 - x^2)^2 y}{2x^4 - (1 + x^2)x^2 y}.$$

V. Die Dämpfung der primären Schwingungen.

16. Aus den Tabellen (II) und (III) kann man x und das entsprechende y in die obige Formel (5_1) einsetzen und den entsprechenden Werth von γ berechnen.

Als Mittelwerth aus der Tabelle (II), die aus den besten Versuchen hervorgegangen ist, ergibt sich:

$$(\text{IV}) \qquad \gamma = 0{,}26.$$

Dies ist überhaupt der kleinste gefundene Werth des logarithmischen Decrementes. Folgendes veranschaulicht die entsprechenden Schwingungen: die erste Elongation sei 1; dann ist die zweite Elongation nach derselben Seite 0,77, die zehnte 0,07. Nach 30 Schwingungen, das heisst nach dem Verlauf von einer Milliontel Secunde, sind die Elongationen auf etwa $0{,}0_3 4$ herabgesunken. Graphisch ist diese Schwingung in Fig. (9) für den Zeitraum einer halben Milliontelsecunde dargestellt.

17. Aus der Tabelle (III) ergeben sich bei den entsprechenden Längen l des primären Funkens folgende Mittelwerthe für das logarithmische Decrement:

(V)

$l =$	1	2	3	4	5 mm
$\gamma =$	0,27	0,30	0,31	0,33	0,39

Diese Zahlen bezeugen eine allmählich steigende Dämpfung, ohne Zweifel eine Folge des grösseren Widerstandes der langen Funken. Schon bei 1 und 2 mm Funkenlänge scheint die Dämpfung etwas grösser als in den obigen Versuchen, vielleicht ein Zeugniss dafür, dass die etwas kräftigeren Funken zwischen den Kugeln bessere Leiter waren, als die etwas schwächeren zwischen den kleinen Kugelschalen. Eine einfache Relation zwischen der Länge des primären Funkens und der Dämpfung scheint nicht zu bestehen. Mit kräftigen, 8 mm langen Funken von dem grossen Ruhmkorff fanden sich noch logarithmische Decremente von etwa 0,4, aber die Erscheinungen waren hier, wie erwähnt, sehr unregelmässig.

Das grösste mit Sicherheit constatirte logarithmische Decrement, $\gamma = 0{,}39$, entspricht Schwingungen, wo die erste, zweite und zehnte Elongation nach derselben Seite 1, 0,68 und 0,02 betragen.

18. Einer eigenthümlichen Abweichung zwischen den Ergebnissen der Theorie und der Versuche ist noch zu erwähnen. Die einzelnen Zahlen, aus denen die obigen Mittelwerthe des logarithmischen Decrementes berechnet sind, weichen in systematischer Weise voneinander ab. Aus der Tabelle II findet man zum Beispiel folgende acht einzelne Werthe:

$x =$	0,873	0,904	0,936	0,968	1,032	1,064	1,096	1,128
$\gamma =$	0,36	0,34	0,30	0,26	0,23	0,20	0,20	0,18

Mit wachsendem x erhält man also ziemlich gleichmässig abnehmende Werthe des logarithmischen Decrementes. Von dem Mittelwerthe weichen die äussersten um fast 40 Proc. ab. Die dem Mittel 0,26 entsprechende theoretische Curve ist in Fig. 8 punktirt. Wie man sieht, folgen sich die Curven in der Nähe vom Resonanzpunkte ziemlich genau. Aber links steigen in allmählichem Fortschreiten die Ordinaten der experimentellen Curve über diejenigen der theoretischen Curve hinaus, rechts dagegen sinken sie in demselben Verhältniss. Diese Erscheinung hat sich mit grosser Regelmässigkeit bei sämmtlichen Beobachtungsreihen wiederholt.

Qualitativ lässt sich die Erscheinung erklären durch den zunehmenden Widerstand und die entsprechend zunehmende Dämpfung im secundären Kreise, wenn man die Spirale einschaltet. In der Rechnung haben wir implicite $\beta = \text{const.}$ vorausgesetzt, und deshalb ist $+\beta$ bei Division der Gleichungen (4_2) und (4_3) ausgefallen. Man überzeugt sich in der That leicht davon, dass die Electrometerausschläge empfindlich sind gegen das Einschalten von Widerständen, die nicht gleichzeitig die Schwingungsdauer beeinflussen. Aber erst eine quantitative Untersuchung kann die Frage vollständig erledigen.

Ist jedoch diese Erklärung richtig, so muss wegen der Symmetrie sich der Fehler eliminiren, wenn man das Mittel nimmt, und die oben angegebenen Mittelwerthe bleiben richtig.

VI. Ueber die Schwingungen im secundären Stromkreise.

19. Sofern man aus der Länge des secundären Funkens auf den zwischen den Polen des secundären Kreises vorhandenen absoluten Potentialunterschied schliessen darf, so gestattet die Formel (4_1) eine einfache Schätzung der Dämpfung der secundären Schwingungen.

In der Secunde kommen p Impulse J, je einer für jeden Contact des Unterbrechers; der entsprechende Electrometerausschlag sei E. Andererseits gibt ein constanter Potentialunterschied V einen Ausschlag E'. Für die Ablenkung der Nadel ist also ein Impuls J gleichwerthig mit $EV^2/E'p$. Führt man dies in die Formel (4_1) ein und löst man nach β auf, so erhält man:

(6) $$\beta = \frac{p E' B^2}{4 E V^2}.$$

Wie früher schon erwähnt, entspricht $V = 20$ Volt dem Electrometerausschlag $E' = 19$; weiterhin war $p = 42$. Also:

$$\beta = 0,5 \frac{B^2}{E}.$$

Die Electrometerausschläge E wurden in der üblichen Weise genommen, nur wurde immer bei Resonanz, also mit dem secundären Kreis Nr. 5 gearbeitet. Sonst entsprach die Anordnung vollständig derjenigen bei den Versuchen zur Tabelle (II). E wurde im Mittel gleich 30 gefunden. Die entsprechenden Funkenlängen wurden mittelst eines kleinen, zwischen die Quadranten eingeschalteten Funkenmikrometers, mit Kugeln von 0,25 cm Radius, gemessen.

Diese Messung wurde immer bei möglichst kurzer Beobachtungszeit vorgenommen. Wartet man länger, so erscheinen dann und wann lange Funken, die besonders wirksamen primären Funken entsprechen. Sehr gross wird diese Ungleichmässigkeit, wenn man eine grosse primäre Funkenstrecke benutzt. Diese einzelnen langen Funken übersteigen sehr den Mittelwerth und würden deshalb den vom Mittelwerthe abhängigen Electrometerausschlägen schlecht entsprechen. Im Mittel wurde eine Funkenlänge von 0,3 mm gefunden, und der entsprechende Potentialunterschied ist nach den Beobachtungen von Paschen[1]) $B = 2080$ Volt. Hieraus ergibt sich:

$$\beta = 70000.$$

Das logarithmische Decrement ist $\delta = \beta T$. Aus der halben Wellenlänge, $\lambda_5 = 443$ cm, findet man, unter Voraussetzung von Lichtgeschwindigkeit, $T = 3 . 10^{-8}$, woraus:

$$\delta = 0,002.$$

Die Dämpfung wäre hiernach mehr als hundertmal kleiner als im primären Stromkreise, und die Vernachlässigung der gezwungenen Schwingungen in Gleichung (2) wäre durchaus zulässig. Die entsprechende Verhältnisszahl zweier Elongationen nach derselben Seite ist 0,998. Erst nach mehr als 1000 Schwingungen sind die Ausschläge auf ein Zehntel herabgesunken. Zum Vergleich diene, dass man bei guten

1) F. Paschen, Wied. Ann. **37.** p. 79. 1889.

Secundenpendeln noch ein zehn oder zwanzig Mal kleineres Decrement findet.

Aber, selbst abgesehen von der Unvollkommenheit der Methode in quantitativer Hinsicht, ist es sehr zweifelhaft, welchen Werth man diesem Resultate beilegen darf. Die unter gewöhnlichen Verhältnissen gemessenen Funkenpotentiale sind in einem Fall benutzt worden, wo der zur Funkenbildung nöthige Potentialunterschied nur während eines Bruchtheils einer Schwingung, also jedesmal nur während einiger Tausendmilliontel Secunden besteht. Es fragt sich, ob die Funkenbildung unter so verschiedenen Verhältnissen bei demselben Potentialunterschied vor sich geht. Hierauf wäre ein Rückschluss möglich, wenn man nach einer anderen Methode die Dämpfung der secundären Schwingungen gemessen hat.

20. Wie unvollkommen auch hiernach unsere Kenntniss dieser Dämpfung ist, so können wir uns doch ein ganz anschauliches Bild von den Schwingungen im secundären Kreise machen; denn von der grössten Dämpfung, derjenigen im primären Leiter, hängen die Eigenthümlichkeiten hauptsächlich ab.

Die Figuren 10_a und 10_b stellen diese Schwingungen graphisch dar, so wie man sie nach den allgemeinen Formeln (2) erhält als Superposition der gezwungenen und der freien Schwingungen, wenn man die logarithmischen Decremente $\gamma = 0{,}26$ und $\delta = 0{,}002$ einführt. Die erste Curve (*a*) entspricht der Resonanz. Die Ausschläge steigen so lange, als die primären Schwingungen noch merkbar sind. Nach neunzehn derselben wird das Maximum erreicht, und die Abnahme fängt an, indem die Dämpfung der secundären die Wirkung der noch vorhandenen primären Schwingungen überwiegt.

Die zweite Curve entspricht dem Fall, dass der secundäre Kreis zehn Schwingungen macht, während der andere nur neun. Die Ausschläge betragen im Mittel ungefähr blos ein Drittel desjenigen bei Resonanz. Die primären Schwingungen wirken jetzt abwechselnd additiv und subtractiv; es treten deshalb Schwebungen ein, die indessen mit den primären Schwingungen absterben. Eine eigenthümliche Wir-

kung dieser Schwebungen ist, dass der grösste Ausschlag um so früher eintritt, je mehr man sich von der Resonanz entfernt, in dem vorliegenden Fall z. B. schon bei der fünften Schwingung.

Entfernt man sich noch mehr vom Resonanzpunkte, so hören auch die regelmässigen Schwebungen auf; die Curven erhalten mehr zackige und unregelmässige Wellen von verschiedenen Höhen, aber hier bleiben, wie immer, nach etwa zwanzig Schwingungen nur die regelmässigen und langsam abnehmenden Eigenschwingungen des secundären Kreises zurück.

Zusatz.

21. Bei den Untersuchungen über die Abhängigkeit der Dämpfung von der Länge l des primären Funkens hat sich gezeigt, *dass die Electrometerausschläge bei wachsender Funkenstrecke abnehmen.* Dies geht aus der Tabelle III nicht hervor, weil dort alle Zahlen so reducirt sind, dass das Maximum die Höhe 1 erhält. Die Mittelwerthe der direct beobachteten maximalen Ausschläge E_5 waren:

$l =$	1	2	3	4	5 mm
$E_5 =$	35	32,2	25,0	18,3	10,8

Die Erscheinung hat sich in einer grossen Anzahl Controlbeobachtungen wiederholt. Für E_5 zeigte sich im allgemeinen ein Maximum zwischen 1 und 2 mm Funkenstrecke. Bei dem grossen Inductorium zeigte sich dies Maximum etwas mehr nach aussen verschoben, etwa bei 3 mm Funkenstrecke. Bei einer wie oben stets bei kurzer Beobachtungszeit vorgenommenen Messung der secundären Funken zeigten sich ungefähr dieselben Maxima.

Es liegt nahe, die Ursache davon in der oben erwiesenen steigenden Dämpfung zu suchen. Dies ergibt indessen keine Uebereinstimmung, wenn man anders aus der Funkenlänge auf den Potentialunterschied nach dem gewöhnlichen angenäherten Proportionalgesetz schliessen darf. Nach der Formel (4_3) ist der maximale Electrometerausschlag E_5 proportional $\mathfrak{A}^2 / \alpha^2$. Hier kann dann $\mathfrak{A}$ durch l, und, da die Schwingungsdauer constant ist, α durch γ ersetzt werden. Es soll also E_5 proportional l^2 / γ^2 sein. Setzt man indessen nach (V) die Werthe von l und γ ein, so findet man stark

anwachsende Zahlen statt der abnehmenden E_5. Zu bemerken ist aber, dass das erwähnte Proportionalitätsgesetz in diesem Falle noch nicht durch directe Versuche geprüft ist. Vielleicht steigt wegen der Schnelligkeit der Ladung vermittelst des Inductionsstromes der Potentialunterschied bei allen Funkenstrecken um einen gewissen Betrag über den erwarteten Werth hinaus. Ein solches Verhältniss dürfte wieder Uebereinstimmung herstellen.

Es sind jedoch auch andere Erklärungen möglich. Damit Schwingungen zu Stande kommen, ist nicht nur nothwendig, dass der Funke eine genügende Leitungsfähigkeit habe; es ist auch unerlässlich, dass der Zeitverlauf von dem Augenblicke an, wo die erste Spur von Leitungsfähigkeit anfängt, bis zu demjenigen, wo der für Schwingungen nöthige Werth vorliegt, kurz ist in Vergleich mit der Dauer einer Schwingung. In dieser Frist findet ein Abströmen der Electricität ohne Schwingungen statt, und die Annahme, dass diese Zeit mit der Länge des Funkens, wenn auch nur um wenige Tausendmilliontel Secunden wächst, möchte die Erscheinung erklären.

Ist es hiernach im allgemeinen nothwendig, die wechselnde Leitungsfähigkeit des Funkens mit in Betracht zu ziehen, so ist man auch berechtigt daran zu zweifeln, ob die Annahme erlaubt sei, dass die primären Schwingungen nach einem einfachen Exponentialgesetz abnehmen, so wie wir es vom Anfang an vorausgesetzt haben. Indessen verliert das gewonnene Resultat deshalb nicht seine Bedeutung. Fig. 9 stellt unter allen Umständen eine regelmässig gedämpfte Schwingung dar, die in Bezug auf die Resonanzerscheinung mit den wirklichen Schwingungen gleichwerthig ist.

Bonn, 4. Juni 1891.

V. *Ueber die Erscheinung der multiplen Resonanz electrischer Wellen; von V. Bjerknes aus Christiania.*

1. Durch Untersuchungen über die in einem Draht erzeugten stehenden electrischen Wellen sind die Herren Sarasin und de la Rive zu dem bemerkenswerthen Resultat gekommen: *Die auf gewöhnliche Weise gemessene Länge solcher Wellen variirt mit den Dimensionen des secundären Leiters, wenn auch der primäre Leiter derselbe bleibt; sie ist constant für einen und denselben secundären Leiter, welches auch der primäre Leiter sei.*[1]) In einer späteren Mittheilung erwähnen sie, dass dasselbe bei Wellen im Luftraume stattfinde, aber doch innerhalb engerer Grenzen.

Die Herren Sarasin und de la Rive haben ihre interessante Entdeckung so gedeutet, dass alle durch die verschiedenen secundären Kreise beobachteten Wellen thatsächlich vorhanden seien; dass also der primäre Leiter, etwa wie die Sonne, Wellen von allen möglichen Längen aussende. Die Erscheinung haben sie als „multiple Resonanz" bezeichnet.

2. In der vorhergehenden Arbeit habe ich die Dämpfung der electrischen Schwingungen studirt. Es wurde für den primären Leiter nach den besten Messungen das logarithmische Decrement $\gamma = 0,26$ gefunden; für den secundären nach einer allerdings unvollkommenen Methode $\delta = 0,002$. *Verfolgt man die Consequenzen dieser Zahlen für die Bildung stehender Wellen und für die Beobachtung derselben mit dem secundären Kreis, so kommt man von selber zu dem experimentellen Resultate von Sarasin und de la Rive, ohne dass es nöthig wäre, deren Hypothese zu Hülfe zu nehmen.*

1) Sarasin et de la Rive, Arch. des scienc. phys. et natur. **23.** p. 113. Génève Fevrier 1890. Die weitere mir bekannte Literatur über diesen Gegenstand ist: Sarasin et de la Rive, Compt. rend. **110.** p. 72. 1890. Cornu, Compt. rend. **110.** p. 75. 1890. Sarasin et de la Rive, Arch. de Génève. **23.** p. 557. 1890. Waitz, Wied. Ann, **41.** p. 433. 1890. Sarasin et de la Rive, Compt. rend. **112.** p. 658. 1891. Poincaré, Electricité et optique II. Note V. p. 249. Paris 1891.

Der secundäre Kreis muss in der That zwei Systeme der Maxima und Minima anzeigen, ein schwach und ein stark ausgebildetes, wie man durch folgende Erwägung ersieht. Die primären Schwingungen erzeugen stehende Wellen, die wegen der starken Dämpfung sehr unvollkommen sind. Der secundäre Kreis muss ein entsprechend unvollkommen ausgebildetes System von Maxima und Minima anzeigen, dessen Wellenlänge den thatsächlich vorhandenen Wellen entspricht. Dies erste System wird indessen von einem anderen überdeckt, dessen Zustandekommen sich so erklärt: Jeder einzelne Wellenberg theilt dem secundären Kreise zwei Stösse mit, zuerst vor, dann nach der Reflexion. Der zweite Stoss verstärkt oder vernichtet die Wirkung des ersten, je nachdem der secundäre Kreis in der Zwischenzeit eine gerade oder ungerade Anzahl halber Schwingungen vollführt hat. Der secundäre Kreis wird mehr oder weniger stark erregt, je nachdem sein Abstand vom Spiegel ein gerades oder ungerades Vielfaches von denjenigen Wellenlängen ist, die seinen Eigenschwingungen entsprechen.

Dies letzte System von Maxima und Minima ist bei weitem am stärksten ausgebildet, solange die primären Schwingungen stark und die secundären schwach gedämpft sind. In Bezug auf die Genauigkeit der obigen letzten Zahl δ habe ich mich in der vorigen Abhandlung mit Vorbehalt ausgesprochen; aber es ändert sich nichts in der Hauptsache, wenn man diese Zahl auch zehnmal grösser ansetzt, solange sie erheblich kleiner als γ bleibt. Sieht man also von dem ersten undeutlichen System von Maxima und Minima ab, so hat man das Resultat von Sarasin und de la Rive. Es ist also auch eine Erklärung der multiplen Resonanz möglich, wenn man an der Vorstellung festhält, dass im primären Leiter nur eine einzige Schwingung besteht.

Die Rechnungen sind in dem Folgenden für ebene Wellen im Luftraume durchgeführt.

I. Stehende electrische Wellen im Luftraume.

3. Es sei die yz-Ebene die reflectirende Metallwand. Ein mit ihr paralleles System ebener Wellen komme von positiv unendlich x. Die electrische Kraft, welche in der

Wellenebene liegt, sei parallel der y-Axe. Die aufeinander folgenden Wellen sollen nach einem Exponentialgesetze abnehmen, aber jede Welle an sich soll sich mit unveränderlicher Höhe fortpflanzen. Zur Zeit $t = 0$ soll die Bewegung die yz-Ebene erreichen.

Ein solches Wellensystem wird annähernd erzeugt, wenn an der x-Axe in grosser Entfernung ein primärer Stromkreis parallel der y-Axe aufgestellt wäre.

Die electrische Kraft Y_1 des einfallenden Wellenzuges können wir dann schreiben:

$$(1) \qquad Y_1 = \mathfrak{A}\, e^{-\alpha t - \alpha_1 x} \sin (a t + a_1 x).$$

Die Forderung, dass sich jede Welle mit unveränderter Höhe fortpflanze, ergibt:

$$(1_1) \qquad \frac{a}{a_1} = \frac{\alpha}{\alpha_1} = v,$$

wo v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist. Bis zum Zeitpunkt $t = 0$ soll die yz-Ebene sich in Ruhe befinden. Daraus ergibt sich:

$$(1_2) \qquad t < -\frac{x}{v}, \qquad Y_1 = 0.$$

Wenn T Schwingungsdauer und λ Wellenlänge bezeichnet, so ist wie gewöhnlich:

$$(1_3) \qquad a = \frac{2\pi}{T}, \qquad a_1 = \frac{2\pi}{\lambda}$$

und das logarithmische Decrement der Wellen:

$$(1_4) \qquad \gamma = \alpha T = \alpha_1 \lambda = 2\pi \frac{\alpha}{a} = 2\pi \frac{\alpha_1}{a_1}.$$

An der Oberfläche des Spiegels ist nach der Maxwell'schen Theorie die electrische Kraft immer gleich 0. Die Gleichung der reflectirten Bewegung wird dann:

$$(2) \qquad Y_2 = -\mathfrak{A}\, e^{-\alpha t + \alpha_1 x} \sin (a t - a_1 x).$$

wo natürlich die Bedingung (1') fortwährend gilt und wo:

$$(2_1) \qquad t < \frac{x}{v}, \qquad Y_2 = 0.$$

Die electrische Kraft Y in einem Punkte x ist also folgendermaassen bestimmt: bis zum Zeitpunkte $t = -x/v$ ist $y = 0$. Im Zeitraume von $t = -x/v$ zu $t = x/v$ ist $Y = Y_1$, von diesem Augenblicke an $Y = Y_1 + Y_2$, wo:



$$(3_1) \quad \begin{cases} Y_1 + Y_2 = \mathfrak{A}\,(e^{a_1 x} + e^{-a_1 x}) \sin a_1 x \,.\, e^{-\alpha t} \cos at \\ \qquad - \mathfrak{A}\,(e^{a_1 x} - e^{-a_1 x}) \cos a_1 x \,.\, e^{-\alpha t} \sin at. \end{cases}$$

4. Für kleine Werthe von $a_1 x$ reducirt sich $e^{a_1 x} + e^{-a_1 x}$ auf 2, $e^{a_1 x} - e^{-a_1 x}$ auf 0, und die Gleichung (3) vereinfacht sich zu:

$$(3_2) \qquad Y_1 + Y_2 = 2\mathfrak{A} \sin a_1 x \,.\, e^{-\alpha t} \cos at.$$

Dies ist der bekannte Ausdruck einer stehenden Schwingung mit festen Knoten in den Punkten, wo $\sin a_1 x$ gleich Null ist. Das Wort „stehend" bezieht sich nur auf die räumliche Vertheilung der Schwingungen; denn mit der Zeit nehmen sie nach dem Exponentialgesetze ab.

Mit wachsendem x wird der Ausdruck (3_2) immer ungenauer. Das störende Glied macht sich um so mehr geltend als es sein Maximum in den Knoten hat; bis zu welchem Abstande vom Spiegel man es noch vernachlässigen darf, hängt von dem Werth von a_1 ab. Führen wir als Längen- und Zeiteinheit die Wellenlänge und Schwingungsdauer der Wellenbewegung ein, so wird die Gl. (1) zu schreiben sein:

$$Y_1 = \mathfrak{A} e^{-\gamma(t+x)} \sin 2\pi\,(t + x),$$

wo γ das logarithmische Decrement der Schwingungen ist. In der vorhergehenden Abhandlung haben wir als kleinsten Werth $\gamma = 0{,}26$ gefunden. In dem ersten Knoten, das heisst für $x = {}^1/_2$ wird dann $e^{0{,}13} - e^{-0{,}13} = 0{,}26$. Also besteht schon im ersten Knoten eine Bewegung:

$$0{,}26\,\mathfrak{A} e^{-\alpha t} \cos at,$$

die mehr als ein Zehntel von der Bewegung im ersten Bauche beträgt. Setzt man die Rechnung fort, so findet man die Bewegung in dem viertem Knoten gleich der Hälfte und im zehnten Knoten gleich neun Zehntel von der Bewegung im benachbarten Bauche. Dieser letzte Knoten liegt also in einem Abstand von fünf Wellenlängen vom Spiegel. Von da an wird der Unterschied zwischen Maxima und Minima sehr schwach, und verschwindet allmählich.

Nur an dem Spiegel selbst ist die Bewegung stets gleich Null; ausser diesem Punkte gibt es keine Knoten im gewöhnlichen strengen Sinne des Wortes. Wenn wir jedoch fernerhin dieses Wort gebrauchen, so verstehen wir darunter Punkte, wo die

Bewegung ein Minimum ist, ohne nothwendigerweise gleich Null zu sein.

Es enthält so nach dem oben gesagten keinen Widerspruch, wenn der secundäre Kreis, wie die Erscheinung der multiplen Resonanz zeigt, auch in einem Knoten ansprechen kann.

II. Beobachtung der stehenden Wellen mit secundärem Stromkreis.

5. Die Ebene des secundären Kreises sei parallel der yz-Ebene; keine magnetischen Kraftlinien durchsetzen dann seine Fläche; die Electricitätsbewegung wird ausschliesslich durch die electrische Kraft Y erzeugt. Die Aufgabe ist nun, das Gesetz für die Variationen der Schwingungen des secundären Kreises mit dem Abstand x vom Spiegel zu ermitteln.

Zur Darstellung des Vorganges im secundären Kreise benutze ich dieselbe Differentialgleichung wie in der vorhergehenden Abhandlung, also die Gleichung für das gedämpfte Pendel, das durch eine gedämpfte periodische Kraft in Bewegung gesetzt wird. Der einzige Unterschied liegt in der Voraussetzung, dass die periodische Kraft mit dem Werth 0 anfängt, das heisst, die Wellen pflanzen sich durch einen neutralen Raum fort, so wie es der Fall bei genügendem Abstand vom primären Stromkreise ist.

Wenn der secundäre Kreis sich im Punkte x befindet, fängt die Kraft der einfallenden Welle im Zeitpunkt $t = -x/v$ zu wirken an. Die Electricitätsbewegung ist dann gegeben durch Gleichung:

$$(4_1) \quad \frac{d^2\varphi_1}{dt^2} + 2\beta\frac{d\varphi_1}{dt} + (b^2 + \beta^2)\varphi_1 = \mathfrak{A}\, e^{-\alpha t - \alpha_1 x} \sin(a t + a_1 x)$$

mit den Anfangsbedingungen:

$$t = -\frac{x}{v}, \qquad \varphi_1 = 0, \qquad \varphi_1' = 0.$$

Diese Gleichung gilt bis zur Zeit $t = x/v$. Von da an wirkt die Kraft der einfallenden und die der zurückkehrenden Welle gemeinschaftlich. Man erhält dann eine analoge Gleichung, wo die rechte Seite $Y_1 + Y_2$ (3_1) ist, und wo die Ini-

tialbedingung besteht, dass die Lösung eine continuirliche Fortsetzung der Lösung φ_1 sei.

Wegen des linearen Charakters der Gleichungen können wir indessen die Aufgabe so fassen: die Gleichung (4_1) gilt immer von dem Zeitpunkte $t = -x/v$ an. Zur Zeit $t = x/v$ fängt die Kraft der reflectirten Welle zu wirken an, und erzeugt einen Potentialunterschied φ_2, unabhängig von der früheren Kraft und der früheren Bewegung:

$$(4_2) \quad \frac{d^2\varphi_2}{dt^2} + 2\beta\frac{d\varphi_2}{dt} + (b^2 + \beta^2)\varphi_2 = -\mathfrak{A}e^{-\alpha t + \alpha_1 x}\sin(at - a_1 x),$$

mit den Anfangsbedingungen:

$$t = \frac{x}{v}, \qquad \varphi_2 = 0, \qquad \varphi_2' = 0.$$

Von diesem Zeitpunkt an ist der Zustand des secundären Kreises gegeben durch:

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2.$$

6. Die Lösungen der Aufgaben (4_1) und (4_2) haben die Form:

$$(5_1) \quad \varphi_1 = Ae^{-\alpha t - \alpha_1 x}\sin(at + a' + a_1 x) + Be^{-\beta t - \beta_1 x}\sin(bt + b' + b_1 x).$$

$$(5_2) \quad \varphi_2 = -Ae^{-\alpha t + \alpha_1 x}\sin(at + a' - a_1 x) - Be^{-\beta t + \beta_1 x}\sin(bt + b' - b_1 x).$$

wo, entsprechend den Relationen (1_1):

$$(5_3) \qquad \frac{\beta}{\beta_1} = \frac{b}{b_1} = v.$$

Die absoluten Werthe der Constanten A, B, a, b spielen in der folgenden Discussion keine Rolle; es sind übrigens Ausdrücke ziemlich ähnlich gebaut wie die entsprechenden Formeln (2_1) und (2_2) der vorhergehenden Abhandlung. Nur beachten wir folgende einfache Relation, die sich aus den Anfangsbedingungen ergibt:

$$(5_4) \qquad B = \frac{a}{b}A,$$

woraus folgt, dass die Amplituden A und B bei gleicher Schwingungsdauer gleich sind, und sonst von derselben Grössenordnung bleiben, so lange die Schwingungsdauern es sind.

Von der Zeit $t = x/v$ an stellt sich die Bewegung im secundären Stromkreis durch die Summe dar:

$$(6_1)\quad \begin{cases} \varphi = A\,(e^{\alpha_1 x} + e^{-\alpha_1 x}) \sin a_1 x \,.\, e^{-\alpha t} \cos (a t + a') \\ \qquad - A\,(e^{\alpha_1 x} - e^{-\alpha_1 x}) \cos a_1 x \,.\, e^{-\alpha t} \sin (a t + a') \\ \quad + B\,(e^{\beta_1 x} + e^{-\beta_1 x}) \sin b_1 x \,.\, e^{-\beta t} \cos (b t + b') \\ \qquad - B\,(e^{\beta_1 x} - e^{-\beta_1 x}) \cos b_1 x \,.\, e^{-\beta t} \sin (b t + b'). \end{cases}$$

In den zwei ersten Zeilen stehen die gezwungenen Schwingungen, die in Schwingungsdauer und Dämpfung dem primären Leiter folgen, in den beiden letzten die freien Schwingungen, deren Schwingungsdauer und Dämpfung Constanten des secundären Kreises sind. Aus der Formel ersieht man dann, dass *die Amplituden beider Arten von Schwingungen periodische Functionen des Abstandes vom Spiegel sind, und es kommen zwei Wellenlängen vor*: bei den gezwungenen Schwingungen diejenige der thatsächlich vorhandenen Wellen: $\lambda_a = 2\pi / a_1$; bei den freien dagegen diejenigen, die den Eigenschwingungen des secundären Kreises entsprechen: $\lambda_b = 2\pi / b_1$.

7. Wir nehmen in der folgenden Discussion an, dass eine Schwingung mit einer weniger als ein Zehntel betragenden Amplitude unmerklich ist neben einer anderen von der Amplitude 1, und ebenso, dass der Unterschied zwischen einem Maximum und einem Minimum bedeutungslos ist, wenn er nur ein Zehntel vom absoluten Werth des Maximums beträgt.

Betrachten wir erst den zeitlichen Ablauf der Bewegung (6_1) im secundären Kreise. Die gezwungenen Schwingungen mit dem logarithmischen Decremente $\gamma = 0{,}26$ sind dann schon nach zehn Schwingungen vom Zeitpunkte $t = x / v$ an bedeutungslos neben den freien mit dem logarithmischen Decremente $\delta = 0{,}002$, die noch ziemlich ungeschwächt sind. φ reducirt sich also von da an auf:

$$(6_2)\quad \begin{cases} \varphi = B\,(e^{\beta_1 x} + e^{-\beta_1 x}) \sin b_1 x \,.\, e^{-\beta t} \cos (b t + b') \\ \qquad - B\,(e^{\beta_1 x} - e^{-\beta_1 x}) \cos b_1 x \,.\, e^{-\beta t} \sin (b t + b'). \end{cases}$$

Beschränken wir uns auf einen kleinen Abstand vom Spiegel, zum Beispiel auf fünf Wellenlängen λ_b, so reducirt dieser Ausdruck sich ohne merkbaren Fehler auf:

$$(6_3)\qquad \varphi = 2 B \sin b_1 x \,.\, e^{-\beta t} \cos (b t + b').$$

Nach Ablauf der ersten zehn Schwingungen und dazu in genügender Nähe des Spiegels gilt also folgendes Gesetz für die Schwingungen im secundären Kreise: *Die Amplitude*



$2B \sin b_1 x$ *schwankt nach einem Sinusgesetz, und die Wellenlänge $\lambda_s = 4\pi / b_1$ entspricht den Eigenschwingungen des secundären Kreises.* Dies stimmt, wie man sieht, mit dem Resultat von Sarasin und de la Rive überein.

Die Beschränkung, dass dies erst nach dem Ablauf der zehn ersten Schwingungen gilt, ist nicht immer nothwendig, wie es der vollständige Ausdruck (6_1) zeigt. Der Ausdruck der gezwungenen Schwingungen in (6_1), als Function von x betrachtet, unterscheidet sich nicht von dem oben discutirten Ausdruck (3_1) der stehenden Schwingungen. In fünf Wellenlängen Abstand vom Spiegel ist der Unterschied zwischen Maxima und Minima bedeutungslos. Die freien Schwingungen dagegen haben noch schön ausgebildete Maxima und Minima bis zu dem bedeutenden Abstand, wo das letzte Glied in (6_2) dem ersten an Grösse nahe kommt. Für dieses Gebiet gilt also schon vom Zeitpunkt $t = x / v$ an, dass die Amplitude der Schwingungen Maxima und Minima hat mit der Wellenlänge des secundären Kreises.

9. Sarasin und de la Rive haben ihre Entdeckung durch Beobachtung des secundären Funkens gemacht. Wahrscheinlich hängt die Länge desselben von dem grössten Ausschlag der secundären Schwingungen ab. Dieser hat, je nach den Umständen verschiedene Höhen und tritt zu verschiedenen Zeiten ein. Die Figuren 10_a und 10_b der vorigen Abhandlung veranschaulichen dies für den Fall, dass nur ein Wellenzug vorübergeht. Noch complicirter fallen diese Curven aus in dem vorliegenden Falle. Eine eingehende Discussion würde deshalb sehr weit führen. Es sei nur bemerkt, dass der grösste Ausschlag immer relativ früh eintritt. Wenn der Unterschied in der Schwingungsdauer beträchtlich wird, tritt er immer vor der zehnten Schwingung ein. Die gezwungenen Schwingungen haben dann zur Zeit der Funkenbildung ihre Bedeutung noch nicht vollständig verloren, und es dürfte deshalb nicht unmöglich sein, die entsprechenden Maxima und Minima nachzuweisen, besonders in der Nähe vom Spiegel, wo sie am stärksten auftreten.

10. *Ueber die Erscheinungen in Drähten.* — In Drähten reflectiren sich zwischen den Enden die erzeugten Wellen ins unendliche. Die Aufgabe führt dann zur Behandlung

einer unendlichen Reihenfolge von Gleichungen der Form (4). Die Rechnungen sind durchaus durchführbar, und man findet, dass die Amplituden der secundären Schwingungen mit den Abständen von den Drahtenden periodisch ab- und zunehmen. Hierbei kommen zwei Systeme von Maxima und Minima vor, und das den secundären Schwingungen entsprechende macht sich vor dem anderen in demselben Maasse wie früher geltend. Für die an dem Ende eines sehr langen Drahtes eintretenden Erscheinungen kann man unmittelbar die oben entwickelten Formeln verwenden, indem wie im Luftraume nur eine einzige Reflexion berücksichtigt zu werden braucht.

Sarasin und de la Rive finden, dass die Erscheinung der multiplen Resonanz deutlicher in Drähten hervortritt als im Luftraume. Ein Grund hierfür ist darin zu sehen, dass die primären Schwingungen wegen der Energieabfuhr durch den Draht noch stärker gedämpft sind. Ich habe dies mit Benutzung der in voriger Abhandlung angegebenen Methode nachgewiesen und ein eventuelles Anwachsen des logarithmischen Decrementes von 0,26 bis mehr als dem doppelten Werthe constatirt.

11. Die obige Untersuchung schliesst sich möglichst enge an die in der vorigen Abhandlung gefundenen logarithmischen Decremente an. Zu bemerken ist, dass letztere allerdings keine physikalischen Constanten sind; für das Decrement der primären Schwingungen wurden schon mit Sicherheit bei Verschiedenheit der Anordnung verschiedene Werthe constatirt. Von diesen habe ich immer den kleinsten Werth, also den für das Zustandekommen der multiplen Resonanz ungünstigsten benutzt. Die Richtigkeit des gefundenen logarithmischen Decrementes der secundären Schwingungen spielt eine viel geringere Rolle, solange wir annehmen dürfen, dass dieses im Vergleich zu demjenigen der primären Schwingungen erheblich kleiner ist.

Im allgemeinen gilt, dass die Erscheinung der multiplen Resonanz um so stärker hervortreten muss, je mehr die primären und je weniger die secundären Schwingungen gedämpft sind. Bei gleicher Dämpfung beider Schwingungen würden die den primären Schwingungen entsprechenden Maxima und Minima ebenso deutlich hervortreten als die den secundären

entsprechenden. Sehr einfache und reine Erscheinungen erhält man nur dann, wenn beide Systeme von Maxima und Minima zusammenfallen, wenn also der primäre und secundäre Kreis auf Resonanz abgestimmt sind, und in Drähten, wenn die Drahtlänge zugleich ein vielfaches der Wellenlänge ist.

Man kann über die Zulässigkeit obiger Erklärungen verschiedener Meinung sein; gibt man dieselben als richtig zu, so lassen die Hauptergebnisse der Untersuchung sich so zusammenfassen.

Fasst man den Begriff stehender Wellen sehr eng, so kann man mit Recht leugnen, dass solche überhaupt vorhanden seien, wir haben alsdann nur einen ankommenden und einen reflectirten Wellenzug, beide von starker Dämpfung.

Fasst man den Begriff stehender Wellen hinreichend weit, um hier überhaupt von solchen reden zu können, so sind objectiv stehende Wellen vorhanden, die dem primären Leiter entsprechen; es liegt aber kein bindender Grund vor zu der Annahme stehender Wellen, welche den Schwingungen des secundären Kreises entsprechen.

Bonn, 4. Juni 1891.

[Anmerkung bei der Correctur. — Während des Druckes dieser Arbeit ist eine Abhandlung von Hrn. Poincaré, Arch. des scienc. phys. et nat. 25. p. 609, Génève 15 Juin 1891, erschienen, in der ganz ähnliche Gedanken verfolgt sind. Hr. Poincaré schätzt nach theoretischen Betrachtungen über die Ausstrahlung die Werthe der Dämpfung in beiden Stromkreisen, und mit Hülfe dieser Werthe leitet er die Versuchsresultate von Sarasin und de la Rive wesentlich in derselben Weise wie in der vorliegenden Abhandlung her.]

VI. *Ein Apparat zur Beobachtung langsamer electrischer Schwingungen; von R. Colley.*[1])

(Hierzu Taf. II Fig. 1—8.)

In einer früheren Abhandlung[2]) habe ich einen Apparat zur Beobachtung electrischer Schwingungen und Messung der Periode derselben beschrieben, den ich Oscillometer nannte und der, obgleich seine einzelnen Bestandtheile anderen Apparaten entnommen und nur provisorisch zusammengestellt waren, sich gut bewährte, sodass es mit seiner Hülfe möglich war, die Grösse v, das Verhältniss der Einheiten der Electricitätsmengen im electrostatischen und electromagnetischen Maasssystem zu bestimmen.

Nunmehr ist es mir gelungen, nach demselben Princip einen vervollkommneten und bequemer zu handhabenden Apparat zu construiren, dessen Beschreibung im Folgenden gegeben werden soll; derselbe ist von Hrn. M. Th. Edelmann in München angefertigt worden.

Der Apparat dient ausschliesslich zur Messung langsamer Schwingungen — von der Ordnung der akustischen (einige hundert in der Secunde); anzuwenden ist er infolge dessen in einem Stromkreise mit grosser Selbstinduction, dessen Enden mit den Belegen eines Condensators von grosser Capacität verbunden sind.

Man kann auf verschiedene Weise die Schwingungen in einem solchen Stromkreise hervorrufen. Man kann den letzteren als secundären Stromkreis benutzen, indem man den primären Strom unterbricht. Will man aber die Nachbarschaft eines zweiten Stromkreises vermeiden, bei welchem der Moment der Stromunterbrechung nicht mit Bestimmtheit anzugeben ist, so kann man folgende Methode anwenden,

---

1) Aus dem Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **23.** p. 1. 1891. Auszug des Verfassers.

2) Colley, Wied. Ann. **26.** p. 432. 1885; **28.** p. 1. 1886.

die ich auch bei meinen oben erwähnten Untersuchungen gebraucht habe. Der Strom einer Batterie geht durch eine Reihe von Drahtrollen aus dickem Draht von kleinem Widerstande. Die Enden dieses Systems von Rollen sind mit den Belegen eines grossen Condensators verbunden. In einen der Leitungsdrähte, die zum Condensator führen, ist das Oscillometer eingeschaltet. Unterbricht man den Strom der Batterie, so fliesst der Extrastrom der Rolle durch das Oscillometer zum Condensator, ladet dessen Belege bis zu einem verhältnissmässig hohen Potential und veranlasst electrische Schwingungen. Die Anordnung des Versuches bietet Analogien mit dem bekannten hydraulischen Widder, wo die Wassermassen, im Fliessen aufgehalten, sich theilweise bis zu einem hohen Niveau anstauen. Bei den electrischen Erscheinungen entspricht die Selbstinduction der Trägheit des Wassers.

Das Princip des neuen Oscillometers besteht in der Combination der schwingenden Bewegung eines sehr leichten magnetischen Spiegels und der geradlinigen eines Lichtpunktes, dessen Bild im Spiegel beobachtet wird. Der Spiegel befindet sich innerhalb einer Drahtrolle, durch welche die electrischen Schwingungen gehen, und wird durch letztere in Bewegung gesetzt. Als Abbild der resultirenden Bewegung ergibt sich eine Wellenlinie.

Der Apparat Fig. 1 besteht aus zwei Haupttheilen auf besonderen Stativen. Links (in der Zeichnung) befindet sich die Drahtrolle *B* mit dem Spiegel und dem Mikroskop *M*, rechts die rotirende Scheibe *D* mit einer Oeffnung *O* am Rande und (unten) der Stromunterbrecher. Gebraucht man zur Erzeugung der Schwingungen die Methode mit nur einem Stromkreis, so wird die Drahtrolle in den Stromzweig, der zu einem der Belege des Condensators führt, eingeschaltet, der Stromunterbrecher in den Batteriezweig.[1]) Die Fig. 2 und 3 stellen in etwas vergrössertem Maassstab die Drahtrolle dar, die erstere in seitlicher, die zweite in Vorderansicht.

1) Bei Gebrauch zweier Stromkreise muss die Rolle in den secundären, der Unterbrecher selbstverständlich in den primären Batteriezweig eingeschaltet werden.



Die Drahtrolle hat in ihrem vorderen Theil längs der Axe eine conische, nach aussen sich erweiternde Oeffnung, durch die man den Spiegel im Centrum der Rolle beobachten kann; der hintere Theil derselben ist massiv. Von oben nach unten führt durch die Mitte der Rolle eine cylindrische Bohrung, in welche der in Fig. 2_b besonders dargestellte Theil zu stehen kommt. Es ist dies ein Ebonitcylinder, dessen mittlerer Theil mehr als zur Hälfte entfernt ist, und wo mit Hülfe eines durch eine Spiralfeder gespannten Coconfadens, wie aus der Figur ersichtlich, ein sehr leichter Spiegel aufgehängt ist, auf dessen Rückseite magnetisirte Stahlstreifen (wie in dem bekannten Galvanometer von Thomson) angekittet sind. Dieser den Spiegel enthaltende Theil des Apparates muss leicht zugänglich sein, weil die Magnete durch die Wirkung der Ströme leicht entmagnetisirt werden können; es geschieht dieses unbedingt jedesmal, sobald die electrischen Schwingungen den Spiegel in einer Lage treffen, die bedeutend von einer der Windungsebene der Drahtrollen parallelen abweicht. Dann bringt man den Spiegel, um ihn zu magnetisiren, einige Secunden in ein starkes magnetisches Feld, wie z. B. zwischen die Pole eines grossen Faraday'schen Electromagnets.

Damit die Drahtrolle bei kleinem Widerstande und nicht zu grossem Selbstinductionscoëfficienten möglichst stark auf den Magnetspiegel wirke, sind die dem Spiegel nächsten Windungen aus verhältnissmässig dünnem Draht gewickelt; in den folgenden Schichten vergrössert sich der Durchmesser desselben allmählich. *K* sind Klemmschrauben, in denen die Drähte auf beiden Seiten der Rolle enden. Der Gesammtwiderstand der Rolle betrug etwa 3 Ohm.

Vor der Rolle, parallel der Windungsebene derselben befindet sich die massive eisenfreie Messingscheibe *D*, welche mittelst eines Schnurlaufes von einem Uhrwerk in sehr regelmässige Drehung versetzt werden kann; der Rand der Scheibe bedeckt angenähert zur Hälfte die conische Oeffnung des vorderen Theiles der Drahtrolle. Nahe am Rande hat die Scheibe *D* ein Loch von ca. 2 mm Durchmesser, das von einer sehr dünnen, mit einem feinen Nadelloch O versehenen Metallplatte bedeckt wird. Lichtstrahlen vom Fenster oder

irgend einer künstlichen Lichtquelle dringen durch diese Oeffnung und fallen bei einer bestimmten Lage der Scheibe auf den Spiegel, von dem sie reflectirt werden.

Der vom Spiegel reflectirte helle Punkt wird durch das horizontale Mikroskop *M* beobachtet, in dessen Focalebene sich ein Mikrometer — eine mit sehr feiner Theilung versehene Glasplatte — befindet. Berücksichtigt man das geringe Gesichtsfeld des Mikrokopes, so kann man die Bewegung des leuchtenden Punktes innerhalb desselben als geradlinig, vertical und gleichförmig betrachten. Combinirt sich nun diese Bewegung mit der schwingenden, die dem Spiegel durch die electrischen Oscillationen ertheilt wird, so ergibt sich eine wellenförmige Curve, eine Sinuslinie mit allmählich abnehmender Amplitude, die sich auf die Mikrometerscala projicirt.

Damit die electrischen Schwingungen immer zu einem fest bestimmten Moment beginnen und das erste Maximum der Curve mit einem bestimmten Theilstrich der Mikrometerscala zusammenfalle, ist der Apparat mit einer Vorrichtung versehen, mit deren Hülfe der Strom der Batterie automatisch durch den Apparat selbst unterbrochen wird. Zu diesem Zweck ist die Scheibe *D* mit einem Zahn *z* versehen, der bei jeder Umdrehung der Scheibe den kurzen Arm *h* eines rechtwinklig gebrochenen Hebels fasst, und so auf einige Augenblicke den langen Arm *l* desselben hebt. An den langen Arm ist ein Platinstift befestigt, der im Zustande der Ruhe mittelst der Feder *f* an die Platinscheibe *p* im Gefäss *g* gedrückt wird. Der Strom der Batterie durchläuft mittelst der Klemmschrauben *kk* den Hebel und das Gefäss, in welch' letzteres man etwas Alkohol gegossen hat. Auf solche Weise erreicht man eine fast momentane Unterbrechung des Stromes, bei fast völliger Abwesenheit von Funken. Die Regulirung des Apparates in Bezug auf den Moment der Stromunterbrechung erreicht man durch Verstellen des Zahnes *z* auf verschiedene Stellen der Scheibe *D*; die feinere Einstellung kann man durch Heben oder Senken des Gefässes *g* mittelst Schrauben bewerkstelligen, wie aus der Figur ohne weiteres ersichtlich ist. Die Vorrichtung *H*, die das Mikroskop ein wenig zu neigen und zu heben gestattet, dient

ebenfalls zur Einstellung des ersten Maximums der Curve auf einen bestimmten Theilstrich des Mikrometers.

Zum Apparat gehört ausserdem noch ein kleiner, in der Figur nicht abgebildeter Magnet. Er ist auf einem besonderen Stativ in derselben Höhe wie das Centrum der Rolle *B* aufgestellt; man kann mit seiner Hülfe den Spiegel parallel der Windungsebene der Drahtrolle stellen. Alle Theile des Apparates sind, wie aus der Figur ersichtlich, bequem zu handhaben und können leicht in der richtigen gegenseitigen Lage fixirt werden.

In meiner oben erwähnten Abhandlung habe ich die Theorie der Bewegung des Spiegels im Oscillometer unter Einfluss der electrischen Schwingungen entwickelt. Wir haben hier den Fall sogenannter erzwungener Schwingungen eines materiellen Systems. Infolge der schnellen Bewegungen, sowie der geringen Abweichungen von der Gleichgewichtslage kommen als die der richtenden Wirkung der alternirenden Ströme entgegenwirkenden Kräfte nur die Trägheit und die Reibung (richtiger der Widerstand der Luft) in Betracht. Die Kraft, die den Magnet in die Gleichgewichtslage zu bringen bestrebt ist, kann in den Bewegungsgleichungen vernachlässigt werden, da sie bei weitem geringer ist, als die beiden vorhergenannten. Die Rechnung ergibt, dass die auf die Scala des Mikroskopes projicirte Curve im wesentlichen als graphische Darstellung der Variation sowohl der Potentialdifferenz auf den Belegen des Condensators, als auch der Stromstärke betrachtet werden kann. Misst man nun mit Hülfe des Mikrometers den Abstand zweier benachbarter Maxima der Curve und bestimmt die Umdrehungszeit der Scheibe, sowie den Winkel, um den sie sich drehen muss, damit der Lichtpunkt im Gesichtsfeld durch eine bestimmte Anzahl Scalentheile des Micrometers hindurchgeht[1]), so kann man die Schwingungsperiode in Bruchtheilen einer Secunde berechnen.

Die ausserordentliche Beweglichkeit des Spiegels bedingt

1) Man misst diesen Winkel sehr genau mit Hülfe eines kleinen an die Axe der Scheibe angekitteten Spiegels und eines Fernrohres mit verticaler Scala, das in einer gemessenen Entfernung aufgestellt ist.



besondere Vorsichtsmaassregeln, um unregelmässige Bewegungen desselben, die von fremden, nicht von den electrischen Oscillationen herrührenden Einwirkungen hervorgerufen werden, womöglich zu vermeiden. Dieses Ziel wird zum Theil schon dadurch erreicht, dass der Strom, sehr bald nach der Unterbrechung, sobald die electrischen Schwingungen abgelaufen sind, durch den Apparat selbst wieder geschlossen wird. Aus dem Schema für die Anordnung des Versuches erhellt nämlich, dass die algebraische Summe aller Electricitätsmengen, die durch das Oscillometer vom Beginn einer Stromunterbrechung bis nach Schluss derselben hindurchgegangen sind, gleich Null ist. Während des Stromschlusses bleibt aber der Condensator, wie leicht ersichtlich, bis zu einer gewissen Potentialdifferenz geladen; bei der Stromunterbrechung entladet er sich durch das Oscillometer und ruft eine einseitige Ablenkung des Spiegels hervor, die sich mit der durch die electrischen Schwingungen bewirkten combinirt. Durch den Stromschluss erhält zwar der Spiegel einen gleichen aber entgegengesetzten Impuls, jedoch nur nach Ablauf der electrischen Schwingungen. Diese Impulse und die ihnen entsprechenden Electricitätsmengen sind übrigens nur gering, denn die Potentialdifferenz bis zu welcher der Condensator ursprünglich geladen wird, ist einige zehn bis hundert Mal geringer als die, bis zu welcher ihn die Wirkung der electrischen Schwingungen nach Art des hydraulischen Widders ladet. Man vermindert den störenden Einfluss des ersten dieser Impulse, indem man einen Condensator von nicht zu grosser Capacität, etwa von $1^1/_2 - 2$ Mikrofarad nimmt und eine Batterie von 4—6 Bunsen, um die anfängliche Ladung zu verringern. Die Verlangsamung der electrischen Schwingungen bis zu dem gewünschten Grade, sowie die Vergrösserung der anfänglichen Menge electromagnetischer Energie, die sich dann auf die Schwingungen vertheilen könnte, erreicht man am besten durch Vergrösserung der Selbstinduction der Drahtrolle. Ich füge noch hinzu, dass durch Annäherung oder Entfernung des oben erwähnten zur Einstellung des Spiegels dienenden Magnetes die Schwingungsdauer des Spiegels verändert wird; auf diese Art können störende Beziehungen zwischen der Schwingungsdauer des Spiegels einer-

seits und der Periode der electrischen Schwingungen sowie der Stromunterbrechungen andererseits vermieden werden, da sonst bei jeder Unterbrechung die Wirkung kleiner Impulse allmählich angehäuft werden könnte.

Der oben erwähnte Missstand, die vorläufige Ladung des Condensators, fällt weg, wenn man einen primären und secundären Stromkreis anwendet und die Schwingungen im letzten beobachtet. Es ist jedoch schon früher darauf hingewiesen, dass die Nachbarschaft eines zweiten Stromkreises, in dem man eine momentane Stromunterbrechung nicht erreichen kann, noch grössere und unliebsamere Complicationen birgt.

Bei sorgfältiger Beobachtung aller erwähnten Vorsichtsmaassregeln functionirt der Apparat auch bei einem Schliessungskreise regelmässig und gibt im Gesichtsfeld eine sehr schöne Curve. Die Amplitude derselben wird um so grösser, je langsamer bei sonst gleichen Bedingungen die Schwingungen sind.

Zum Schluss bemerke ich noch, dass wenn man in die Drahtrollen Bündel von Eisendrähten oder gar massive eiserne Cylinder oder andere Metallmassen bringt, die Schwingungen verschiedene Modificationen erleiden, welche unter Umständen die ganze Erscheinung bis zur Unkenntlichkeit entstellen können.

VII. *Zur Theorie des Ruhmkorff'schen Apparates; von R. Colley.*[1])

(Hierzu Taf. II Fig. 4—11.)

I. Theoretischer Theil.

§ 1. Bei der vielfachen Anwendung des Ruhmkorff'schen Apparates ist er begreiflich bald zum Gegenstande vieler Untersuchungen geworden.[2]) Dieselben erstrecken sich jedoch vorzugsweise auf die Lichterscheinungen bei der Entladung, und nur in wenigen finden wir den Versuch, das Wesen der electrischen Vorgänge im Apparat aufzuklären. Eine einigermaassen vollständige Theorie, so wünschenswerth sie auch aus leicht ersichtlichen Gründen wäre, haben wir zur Zeit noch nicht.

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, die electrischen Vorgänge in dem Inductionsapparat nach der Unterbrechung des Hauptstroms auf theoretischem Wege zu ermitteln und das Resultat durch den Versuch zu prüfen. Im vorliegenden Falle wie überhaupt bei jedem ersten Ansatz eines Problems (der übrigens auch allein beabsichtigt war), kam es darauf an, gewisse Nebenumstände, wie sie in der Wirklichkeit vorkommen und das Problem compliciren, zunächst ausser acht zu lassen und die Aufgabe angenähert zu lösen. Uebrigens bietet für den Fall eines geschlossenen secundären Stromkreises die Theorie keine besonders zweifelhaften Punkte dar. In betreff des offenen Stromkreises stelle ich mich auf den Standpunkt meiner Vorgänger, H. von Helmholtz, Schiller und anderer, die den Inductionsstrom in allen Theilen des Stromkreises als gleich und nur die Enden des letzteren gleichsam mit den Belegen eines Condensators als verbunden annehmen; sie führen auf solche Weise den Begriff der sogenannten electrostatischen Capacität der Induc-

1) Aus dem Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **23.** p. 7. 1891. Auszug des Verfassers.

2) Ich unterlasse sie einzeln zu citiren, da die Literatur ausführlich in Wiedemann's „Electricität" aufgeführt ist.

tionsrolle ein und setzen dieselbe als constant voraus. In Wirklichkeit haben aber nicht blos die Enden eine Capacität, sondern die ganze Rolle infolge der verschiedenen Potentiale zwischen den Windungen und hauptsächlich zwischen den einzelnen Windungsschichten, wodurch das Innere der Rolle electrostatisch geladen wird. Aus diesem Grunde haben wir thatsächlich kein Recht, den Strom in allen Theilen des Schliessungskreises als gleich anzunehmen; wir sollten eigentlich die das Problem formulirenden Differentialgleichungen, in denen der Strom nur als Function der Zeit betrachtet wird, durch partielle ersetzen, um die Abhängigkeit des Stromes nicht blos von der Zeit, sondern auch vom Orte, wo wir ihn betrachten, auszudrücken. Eine solche Aufgabe würde selbst für einen einzelnen Stromkreis höchst verwickelt werden; es wäre dieses etwa derart, wie das Problem von der Bewegung der Electricität in den unterseeischen Kabeln, wozu indess noch die Selbstinduction hinzukäme. Besteht also der secundäre Stromkreis nur aus der Inductionsrolle mit freien Enden, so gelten die Sätze, die in der Voraussetzung, dass der Strom nur eine Function der Zeit sei, gefolgert sind, auch nur, insofern diese Voraussetzung wirklich zulässig ist, d. h. dem Sachverhalt angenähert entspricht.

Damit die theoretischen Vorstellungen sich nach Möglichkeit mit der Wirklichkeit decken, wandte ich folgendes allgemeine Verfahren an. Der Versuch wurde anfangs den Anforderungen der Theorie möglichst entsprechend angeordnet, selbstverständlich auf Kosten praktisch erfolgreicher Wirkung des Apparates. Zu diesem Zwecke musste der Einfluss einiger Factoren absichtlich vergrössert werden, damit gewisse Nebenwirkungen in Vergleich zu denselben verschwinden. Nachdem so die Vorgänge in ihrer möglichsten theoretischen Einfachheit untersucht waren, konnte man nach und nach die Wirkung der genannten Factoren beseitigen und die dadurch bewirkten allmählichen Veränderungen beobachten. Bei einer solchen Untersuchungsmethode konnte man niemals, wenigstens nicht in betreff der wesentlichsten Punkte, bezüglich der wahren Bedeutung der beobachteten Erscheinungen im Zweifel sein.

So wurde z. B. der Einfluss der „electrostatischen Capacität“ der secundären Rolle, von deren zweifelhaftem Sinne soeben die Rede war, dadurch beseitigt, dass man die Enden der Rolle mit einem System Leydener Flaschen verband, deren Capacität jedenfalls grösser als die der Rolle war. In den primären Stromkreis wurden aus Gründen, welche unten erörtert werden sollen, grosse Ergänzungsrollen mit kleinem Widerstande, aber grossem Selbstinductionscoëfficienten eingeschaltet (übrigens ohne Eisendrahtbündel, um neue Complicationen zu vermeiden). Schliesslich war der Condensator im primären Stromkreise nicht der, welcher sich beim Apparat befindet, sondern ein besonderer, dessen Gesammtcapacität bis 5,3 Microfarad betrug, und der aus sechs einzelnen, angenähert gleichen Theilen bestand, die verschieden combinirt werden konnten.

§ 2. Die Wirkung des Ruhmkorff'schen Apparates kann man sich in allgemeinen Zügen folgendermaassen vorstellen. Nach der Unterbrechung des Batteriestromes in der primären Rolle, deren Enden mit den Belegen des Condensators verbunden sind, bewirkt der sogenannte Extrastrom, d. h. der durch die Selbstinduction entstandene, eine Ladung der Belege des Condensators. Gleich darauf beginnt die rückgängige Bewegung der Electricität. Der geringe Widerstand und der bedeutende Selbstinductionscoëfficient des Schliessungskreises auch ohne Einschaltung der Ergänzungsrollen haben zur Folge, dass das Eintreten des electrischen Gleichgewichtes erst nach einigen Hin- und Herbewegungen der Electricität zu Stande kommt; mit anderen Worten, im primären Schliessungskreise können entstehen und entstehen auch wirklch electrische Schwingungen. Die Veränderungen der Stärke des primären Stromes rufen in dem secundären Kreise entsprechende Inductionsströme hervor.

Wir gehen nun daran, für die Electricität in zwei solchen aufeinander wirkenden Stromkreisen die Differentialgleichungen der Bewegung aufzustellen. Den secundären Stromkreis nehmen wir anfangs als offen an, wobei nur seine Enden, wie oben erwähnt, eine gewisse Capacität haben sollen. Für beide Stromkreise gelten folgende Beziehungen: es ist erstens die in jedem Zeitelement dt durch den Quer-

schnitt des Leitungsdrahtes fliessende Electricität gleich dem negativen[1]) Zuwachs der Ladung an seinem Ende und zweitens das Product der Stromstärke in den Widerstand gleich der Summe der electromotorischen Kräfte. Wir erhalten das folgende System simultaner Differentialgleichungen:

$$(1)\quad i = -c\frac{dv}{dt}, \qquad (2)\quad ri = v - l\frac{di}{dt} - M\frac{dJ}{dt},$$

$$(3)\quad J = -C\frac{dV}{dt}, \qquad (4)\quad KJ = V - L\frac{dJ}{dt} - M\frac{di}{dt}.$$

Es bezeichnet hier für den primären Stromkreis i die Stromstärke, r den Widerstand, v das Potential auf dem freien (nicht mit der Erde verbundenen) Ende des Stromkreises, l den Selbstinductionscoëfficienten, c die Capacität des Condensators. Die grossen Buchstaben haben die entsprechende Bedeutung für den secundären Stromkreis; M bezeichnet den Coëfficienten ihrer gegenseitigen Induction. Im zweiten Theile der Gl. (2) nnd (4) stellen die zweiten Glieder die von der Selbstinduction herrührenden, die dritten Glieder die durch gegenseitige Induction entstehenden electromotorischen Kräfte dar.

Ist der Apparat mit einem Drahtbündel versehen, so muss man die Grössen l, L und M als Coëfficienten der mit einem solchen Drahtbündel versehenen Rollen auffassen. Sie werden constant sein, wenn man das magnetische Moment des Bündels dem magnetisirenden Strom proportional setzt. Wir gestatten uns diese Annahme, obgleich sie bekanntlich nur angenähert richtig ist.[2])

---

1) Um in den Bezeichnungen den Zusammenhang mit meinen früheren Arbeiten über electrische Schwingungen zu wahren, will ich auch hier als positiv den Strom bezeichnen, der einen positiv geladenen Leiter oder Condensator entladet; die zweite Belegung des letzteren ist immer als mit der Erde verbunden gedacht (beim Potential = 0).

2) Nach dem Grundgesetze über Induction ist die electromotorische Kraft des Inductionsstromes der Differentialquotient nach der Zeit von dem „magnetischen Durchfluss" durch den Schliessungsbogen (vgl. z. B. Mascart et Joubert, Electricité **1.** p. 567). Für den secundären Stromkreis müsste man in der Gl. (4) an Stelle der letzten zwei Glieder schreiben:

$$-\frac{d}{dt}(L'J + M'i + N\Phi)$$

In unseren Gleichungen setzen wir voraus, dass die Veränderungen in der Bewegung der Electricität nicht so schnell vor sich gehen, dass man die ungleichmässige Vertheilung des Stromes im Leiter berücksichtigen müsste; r und R stellen somit die thatsächlichen Widerstände dar. Ebenso nehmen wir an, dass ausser zur Erwärmung der Leiter gemäss dem Joule'schen Gesetz weiter keine Energie verbraucht werde.

Für den geschlossenen Stromkreis haben wir $V = 0$ bei $C = \infty$; die Gl. (3) fällt weg und (4) formt sich um zu:

$$KJ = - L\frac{dJ}{dt} - M\frac{di}{dt}. \tag{5}$$

Die Integration der Gl. 1—4 für den offenen und der Gl. (1), (2) und (5) für den geschlossenen secundären Stromkreis bietet principiell keine Schwierigkeiten dar. Der erste Fall führt uns zu einer Differentialgleichung vierter, der zweite zu einer solchen dritter Ordnung. Die complicirte Form der Lösungen erschwert aber ganz ausserordentlich die Auffassung ihrer physikalischen Bedeutung. Um das Resultat durch Entwickelung in Reihen zu vereinfachen, muss man vorher festsetzen, welche Grössen in Vergleich mit anderen als klein anzunehmen sind u. s. w.

Man vereinfacht jedoch die Aufgabe sehr wesentlich, wenn man eine solche Annahme, welche vollständig berechtigt erscheint, schon in den Differentialgleichungen selbst macht, indem man nämlich die Einwirkung des secundären Stromkreises auf den primären vernachlässigt. Man überzeugt sich

---

wo L' und M' Inductionscoëfficienten ohne Drahtbündel sind, und das dritte Glied eben die Induction des letzteren ausdrückt; Φ ist eine dem magnetischen Moment proportionale Grösse, N entspricht dem Coëfficienten der gegenseitigen Induction. Der im Drahtbündel erzeugte Magnetismus ist das Resultat der Ströme in beiden Rollen, und wir können unter der Voraussetzung, dass die Wirkung beider sich addire, ansetzen:

$$\Phi = af(i) + Af(J),$$

wo die Coëfficienten a und A von der Zahl und Vertheilung der Windungen der Rolle, von der Form des Drahtbündels und der Beschaffenheit des Eisens abhängig sind. Wenn man $f(i) = Ki$ annimmt, so kann man die Grössen NKa und NKA entsprechend mit M' und L' vereinigen: $NKa + M' = M$ und $NKA + L' = L$. Streng genommen sind somit M, L und auch l Functionen der entsprechenden Stromstärken.

leicht, dass die Grösse $-M.dJ/dt$, die diese Wirkung ausdrückt, im allgemeinen infolge der geringen Grösse des Differentialquotienten dJ/dt klein ist. Die ungeheure Selbstinduction der secundären Rolle mit ihren zahlreichen Windungen verhindert rasche Aenderungen des Stromes J, wie auch seine absolute Grösse sein möge; sie macht den Strom so zu sagen träge. Ausserdem ist zu beachten, dass der Strom selbst, als solcher (wir sprechen nicht von seiner electromotorischen Kraft) überhaupt nicht gross ist, selbst im geschlossenen Stromkreise nicht; im offenen Stromkreise erreicht er nur einen verschwindenden Werth, denn er theilt nur den Enden des Stromkreises geringe statische Ladungen mit. Oben war erwähnt, dass bei den meisten Versuchen in den primären Stromkreis eine oder mehrere Ergänzungsrollen aus dickem Draht eingeschaltet wurden. Unter diesen Bedingungen wirkt der secundäre Stromkreis nur auf einen Theil des primären, nämlich nur allein auf die inducirende Rolle des Apparates, und die soeben gemachte Voraussetzung erscheint um so mehr berechtigt. Setzen wir also $M.dJ/dt = 0$, dann erhalten wir als erste Annäherung für den primären Stromkreis folgendes System von Gleichungen, welches von dem secundären vollständig unabhängig ist:

$$(1) \qquad i = -c\frac{dv}{dt}, \qquad (6) \qquad ri = v - l\frac{di}{dt}.$$

unter den genannten Bedingungen stellen diese Gleichungen eine schwingende Bewegung der Electricität dar.[1])

§ 3. Nehmen wir als Zeitanfangspunkt den Moment der Unterbrechung des Batteriestromes, ist der absolute Werth des letzteren i_0, so haben wir für $t = 0$ die Anfangsbedingungen $v = 0$, $i = -i_0$ (über das negative Vorzeichen siehe oben); die Integrale der Gl. (1) und (6) für v und i gestalten sich folgendermaassen:

$$(7) \qquad v = i_0 \frac{1}{\beta} \cdot \frac{1}{c} e^{-\alpha t} Sn\, \beta t.$$

1) Die zweite Annäherung, bei der ich jedoch wegen der complicirten Rechnungen nicht verweilen will, zeigt, dass die Wirkung des secundären Stromes auf den primären sich vor allem in der scheinbaren Aenderung des Selbstinductionscoëfficienten des letzteren zeigt, der sich aus l in $l\,(1-(M^2/2L))$ verwandelt. Die Grösse M^2/Ll ist überhaupt gering. (Vgl. Helmholtz, Ges. Abh. 1. S. 463.

$$(8) \qquad i = i_0 e^{-\alpha t}\left(Cs\,\beta t - \frac{\alpha}{\beta}\cdot Sn\,\beta t\right)\cdot$$

Hierbei ist:

$$\alpha = \frac{r}{2l}, \qquad \beta = \frac{2\pi}{\tau} = \sqrt{\frac{1}{lc} - \frac{r^2}{4l^2}};$$

τ bezeichnet die Periode einer vollen Schwingung.

Wir gehen nun zur Betrachtung des secundären Stromkreises über, und zwar nehmen wir ihn zuerst als geschlossenen an. Die Bewegung der Electricität wird hier durch die Gl. (5) dargestellt:

$$(5) \qquad L\frac{dJ}{dt} + KJ = -M\frac{di}{dt}.$$

Der zweite Theil dieser Gleichung ist eine bestimmte Function der Zeit; der Differentialquotient di/dt ergibt sich durch Differentiation der Gl. (8).

Die Gl. (5) kann man als eine lineare Differentialgleichung mit zweitem Theil betrachten; ihr Integral ist die Summe einer partiellen Lösung und des Integrals der Gleichung ohne zweiten Theil. Die erstere kann nur folgende Form haben:

$$ae^{-\alpha t}\,Cs\,\beta t + be^{-\alpha t}\,Sn\,\beta t,$$

wobei die Coëfficienten a und b so zu wählen sind, dass sie der Differentialgleichung genügen. Beachtet man noch die Bedingung $J = 0$ für $t = 0$ und führt die Bezeichnung $\gamma = R/2L$ ein, so folgt:

$$J = -ae^{-2\gamma t} + ae^{-\alpha t}\,Cs\,\beta t + be^{-\alpha t}\,Sn\,\beta t.$$

Der Strom besteht somit aus einem nicht periodischen Theil, auf den sich ein periodischer superponirt. Die Decremente beider werden durch 2γ resp. α bestimmt. Die beiden letzten Glieder der vorhergehenden Gleichung können bekanntlich durch passende Aenderung der Amplitude und der Phase zusammengezogen werden.

Die genauen Werthe der Grössen a und b erhält man durch Einführung der partiellen Lösungen in die Gleichung und Gleichsetzen der entsprechenden Coëfficienten. Einfachere angenäherte Werthe erhalten wir durch folgende Ueberlegung. Man kann γ und α als von derselben Grössenordnung annehmen, was für gewöhnliche Inductionsrollen vollkommen der Wirklichkeit entspricht. Bekanntlich ist

aber für eine Rolle aus dickem Draht, wie die primäre, $r/2l$ verschwindend klein im Vergleich zu $1/lc$; folglich verschwinden auch α und γ gegen β. Beachten wir dies, so erhalten wir leicht $b = 0$, $a = (Mi_0/L)$; somit:

$$J = \frac{Mi_0}{L}\left(-e^{-2\gamma t} + e^{-\alpha t} Cs\,\beta t\right). \tag{9}$$

Wir werden Gelegenheit haben, auf diese Gleichung zurückzukommen.

Wir gehen jetzt zu dem complicirteren Fall eines offenen secundären Stromkreises über und betrachten zunächst das Potential auf dem freien Ende desselben (das andere Ende wird als zur Erde abgeleitet vorausgesetzt).

Durch Elimination von J aus den Gl. (3) und (4) folgt:

$$\frac{d^2 V}{dt^2} + \frac{R}{L}\frac{dV}{dt} + \frac{1}{LC}V = \frac{M}{LC}\frac{di}{dt}. \tag{10}$$

Der Differentialquotient di/dt ist ebenso wie im vorhergehenden Falle eine bestimmte Function der Zeit und ist aus der Gl. (8) zu erhalten.

Das allgemeine Integral dieser Gleichung ist die Summe einer partiellen Lösung von der Form $ae^{-\alpha t} Cs\beta t + be^{-\alpha t} Sn\beta t$ und des Integrales der Gleichung mit Hinweglassung des zweiten Theiles.

Für dieses letztere kann man theoretisch drei Fälle unterscheiden. Das Integral kann 1. aperiodisch sein, wenn $(R^2/4L^2) > (1/LC)$; 2. periodisch, wenn $(R^2/4L^2) < (1/LC)$; 3. zwischen beiden ersteren Fällen liegen, wenn $(R^2/4L^2) = (1/LC)$. Alle diese drei Fälle sind in Wirklichkeit gleich möglich, und wir wollen sie deshalb der Reihe nach betrachten.[1])

Wir bezeichnen wie früher $R/2L$ mit γ und setzen im ersten Falle:

$$\sqrt{\frac{R^2}{4L^2} - \frac{1}{LC}} = \delta,$$

im zweiten:

$$\sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2}} = \delta' = \frac{2\pi}{T},$$

1) Eine besondere Discussion würde der Fall erfordern, wo die Schwingungsperioden des secundären und primären Stromkreises gleich sind. So interessant dieser Fall auch theoretisch sein möge, so wollen wir bei ihm doch nicht länger verweilen, da die Construction aller üblichen Inductionsapparate das Vorkommen dieses Falles in der Praxis ausschliesst.

wo T die Periode einer vollen Schwingung bedeutet; im dritten Falle ist $\delta = \delta' = 0$.

I. Fall. $1/LC = \gamma^2 - \delta^2$. Das Integral ist aperiodisch und V hat die Form:

$$V = A_1 e^{-(\gamma-\delta)t} + B_1 e^{-(\gamma+\delta)t} + a e^{-\alpha t} Cs\beta t + b e^{-\alpha t} Sn\beta t.$$

II. Fall. $1/LC = \gamma^2 + \delta'^2$. Das Integral ist periodisch.

$$V = A_2 e^{-\gamma t} Cs\delta' t + B_2 e^{-\gamma t} Sn\delta' t + a e^{-\alpha t} Cs\beta t + b e^{-\alpha t} Sn\beta t.$$

III. Fall. $1/LC = \gamma$:

$$V = A_3 e^{-\gamma t} + B_3 t e^{-\gamma t} + a e^{-\alpha t} Cs\beta t + b e^{-\alpha t} Sn\beta t.$$

Die Grössen a und b ergeben sich wie vorher aus der Bedingung, dass die partielle Lösung der Differentialgleichung genügt. $A_1, B_1, A_2, B_2, A_3, B_3$ erhält man aus den Bedingungen $V = 0$, $J = 0$, für $t = 0$.

Die genauen Werthe aller dieser Coëfficienten sind sehr complicirt. Auf Grund folgender Annahmen kann man einfachere angenäherte Grössen erhalten. Wir nehmen wie früher an, dass γ und α von derselben Ordnung sind, d. h. im Vergleich zu β sehr klein. Ferner ist $\delta < \gamma$, denn $\gamma^2 - \delta^2 > 0$. Was δ' betrifft, so braucht man es nicht in Vergleich zu β als verschwindend klein anzunehmen, obwohl es thatsächlich sehr viel kleiner, d. h. die Schwingungsperiode im secundären Stromkreise entsprechend grösser als im primären ist. Durch Einführung aller dieser Vereinfachungen bekommen wir für V und ebenso für $J = -C.dV/dt$ folgende Ausdrücke:

I. Fall.

$$V = \frac{Mi_0}{LC}\left[\frac{1}{2\delta}\left(e^{-(\gamma-\delta)t} - e^{-(\gamma+\delta)t}\right) - \frac{1}{\beta} e^{-\alpha t} Sn\beta t\right] \tag{11}$$

$$J = \frac{Mi_0}{L}\left[\frac{\gamma-\delta}{2\delta} \cdot e^{-(\gamma-\delta)t} - \frac{\gamma+\delta}{2\delta} e^{-(\gamma+\delta)t} + e^{-\alpha t} Cs\beta t\right]. \tag{12}$$

II. Fall.

$$V = \frac{Mi_0}{LC} \frac{1}{1 - \frac{\delta'^2}{\beta^2}}\left[\frac{1}{\delta'} e^{-\gamma t} Sn\delta' t - \frac{1}{\beta} e^{-\alpha t} Sn\beta t\right] \tag{13}$$

$$J = \frac{Mi_0}{L} \frac{1}{1 - \frac{\delta'^2}{\beta^2}}\left[- e^{-\gamma t} Cs\delta' t + e^{-\alpha t} Cs\beta t\right]. \tag{14}$$

III. Fall.

$$V = \frac{M i_0}{LC}\left[t e^{-\gamma t} - \frac{1}{\beta} e^{-\alpha t} Sn \beta t\right] \tag{15}$$

$$J = \frac{M i_0}{L}[\gamma t - 1) e^{-\gamma t} + e^{-\alpha t} Cs \beta t]. \tag{16}$$

§ 4. Die obigen Gleichungen geben uns ein übersichtliches Bild von den Vorgängen innerhalb des secundären Stromkreises. Betrachten wir zunächst die zeitlichen Aenderungen des Potentials. Es stellt im ersten Falle die Summe der beiden ersten Glieder, im dritten das erste Glied in dem Ausdrucke für V eine von Null anwachsende Grösse dar, die nach Erreichung eines Maximums sich asymptotisch wieder der Null nähert. Man könnte sie mit einer Welle vergleichen, die anfangs schnell anwächst, dann allmählich wieder abnimmt. Im zweiten Fall bemerken wir, dass V nach Erreichung des ersten Maximums schon bei endlichem t wieder Null wird und darauf periodisch das Vorzeichen wechselt, d. h. nach der ersten Welle folgen weitere, mit allmählich bis zum Verschwinden abnehmender Amplitude. Das letzte Glied in dem Ausdrucke für V stellt in allen drei Fällen den Einfluss der alternirenden Bewegung der Electricität im primären Stromkreise auf den secundären Stromkreis dar. Wenn man von dem gemeinsamen Factor aller Glieder absieht, so sind die ersten Glieder ausschliesslich vom secundären Stromkreise abhängig, das letzte Glied dagegen nur vom primären.

Oben war erwähnt, dass δ und δ' überhaupt im Vergleich zu β klein sind, woraus folgt, dass im Ausdrucke für V die ersten Glieder Wellen darstellen, die sich durch grössere Amplitude und längere Periode auszeichnen; auf diese superponiren sich kleinere, kürzere Wellen, hervorgebracht durch die Einwirkung der electrischen Schwingungen des primären Stromkreises auf den secundären.

Wir wenden uns nun zum Strome J. Derselbe ist anfangs negativ (gleichgerichtet mit dem abnehmenden primären Strome); darauf ändert er in allen drei Fällen schon bei endlichem t das Vorzeichen. Im zweiten Falle folgen nach dem ersten Zeichenwechsel andere; wir haben hier einfach die Aufeinanderlagerung zweier Schwingungen von verschiedener Periode. Im ersten Falle nimmt von den beiden ex-

ponentialen Gliedern das negative mit der grösseren anfänglichen Amplitude schneller ab als das positive, sodass der Strom bald positiv wird; das dritte Glied, das bei weitem schnellere Schwingungen darstellt, ändert nicht wesentlich das Resultat. Ebenso muss auch im dritten Falle unter Vernachlässigung des dritten Gliedes der Strom bei $t = 1/\gamma$ sein Zeichen ändern. In beiden Fällen wächst der Strom nach der Aenderung des Vorzeichens bis zu einem gewissen Maximum, um sich hierauf wieder asymptotisch der Null zu nähern

Die physikalische Deutung aller dieser Vorgänge ist leicht verständlich. Der Inductionsstrom ist an und für sich schwach, bei weitem schwächer als der primäre, da im Factor M/L M stets kleiner als L ist; ausserdem ist er so zu sagen „träge" infolge der grossen Selbstinduction. Ist er aber allmählich in Wirkung getreten, so wird es, wegen derselben Ursache schwer, ihn zu hemmen und er staut die Electricität bis zu einem hohen Potential an den freien Enden der Rolle an. Hat V sein Maximum erreicht, so wird $J = 0$, und darauf beginnt die umgekehrte Bewegung der Electricität durch die Rolle. Die Entladung ist im ersten und dritten Falle eine aperiodische, im zweiten eine periodisch-oscillatorische. Zu allem diesen kommt noch hinzu in Form von kleineren Wellen die Einwirkung der electrischen Schwingungen des primären Stromkreises.

Zum Schluss erwähnen wir noch einiges über den Coëfficienten Mi_0/LC, den gemeinsamen Factor aller Amplituden des Potentials, dem proportional die Wirkung des Inductionsapparates unter sonst gleichen Bedingungen anwächst. Möglichst kleine C und L bei möglichst grossem M ergeben den Maximalwerth dieses Factors. Es wäre zu erwähnen, dass hier wie auch auf anderen Gebieten, z. B. auf dem der musikalischen Instrumente, die Erbauer der Apparate früher als jede Theorie die Aufgabe einigermaassen empirisch gelöst haben. Die Zerlegung der Rolle in mehrere Abtheilungen, wodurch sie ursprünglich vor dem Durchschlagen der Funken geschützt werden sollte, vermindert ihre electrostatische Capacität C, indem sie die Entstehung bedeutender Potentialdifferenzen zwischen den Drahtschichten verhindert. Die

lange Form der Inductionsrolle, die die inducirende umgibt, bewirkt bei gegebener Windungsanzahl ein Kleinerwerden von L und eine Vergrösserung von M. Schliesslich spielt ohne Zweifel das Drahtbündel keine unwichtige Rolle, obgleich die Complicirtheit der Frage nach der Magnetisirung, sowie einigen dieselbe begleitenden Nebenerscheinungen (Verspätung und dergl.) nur muthmaassend und in allgemeinen Zügen über seine Wirkung zu sprechen erlaubt. Wäre die Magnetisirung des Drahtbündels in Wirklichkeit dem magnetisirenden Strome und der Windungsanzahl der magnetisirenden Drahtrolle proportional, wie wir es vorausgesetzt haben, so würde das Bündel auf M und L nahezu gleich wirken, und wir hätten von ihm wenig Nutzen. Das magnetische Moment eines dicken Bündels jedoch, das noch lange nicht bis zur Sättigung magnetisirt ist, und von dem schwache Ströme nur die oberen Schichten und nur stärkere die ganze Masse zu magnetisiren vermögen, wächst bei weitem schneller als der magnetisirende Strom. Das Drahtbündel bewirkt also infolge der grösseren Intensität des primären Stromes besonders die Vergrösserung von M und wirkt dabei nur wenig auf L ein. Man überzeugt sich leicht, dass die Wirkung des Apparates nach der Entfernung des Drahtbündels unverhältnissmässig schwächer wird. Der wichtigste Schritt in der weiteren Erforschung des Ruhmkorff'schen Apparates würde meiner Meinung nach in einer genauen Untersuchung der Wirkungsweise des Drahtbündels bestehen.

II. Experimenteller Theil.

§ 5. Die experimentelle Prüfung der oben auseinandergesetzten theoretischen Resultate ist hauptsächlich nach der Methode des rotirenden Spiegels ausgeführt worden. Anfangs untersuchte ich auf diesem Wege den Funken des Ruhmkorff'schen Apparates in der Luft, ging aber bald zu dem Gebrauch einer Geissler'schen Röhre über, mit der man im wesentlichen dieselben Resultate, aber klarer und deutlicher erhalten konnte. Zwar bedingt in beiden Fällen die Einführung einer Funkenstrecke, die der Strom in Form einer leuchtenden Entladung durchbricht, gewisse neue Complicationen, welche in den oben aufgestellten Gleichungen

nicht berücksichtigt worden sind; eine solche Funkenstrecke vermehrt bekanntlich im Stromkreise nicht nur den Widerstand, sondern ruft auch eine neue electromotorische Kraft hervor. Letztere ist aber jedenfalls verschwindend klein im Vergleich zu der gesammten electromotorischen Kraft in dem Inductionskreise. Nur wenn letztere unter eine gewisse Grenze herabsinkt, durchdringt der ihr entsprechende Strom nicht die Röhre, und in der Lichterscheinung (des rotirenden Spiegels) treten Lücken in Form dunkler Stellen auf.

Die Anordnung der Versuche war folgende: Eine gewöhnliche Spectralröhre war mit schwarzem Papier beklebt, in dem der Länge nach ein feiner Spalt ausgeschnitten war; der Spalt erstreckte sich über die ganze Röhre, auch über die breiten Theile derselben bis in die Nähe der Electroden, und war nur an den Uebergangsstellen des mittleren schmalen Theiles in die breiten unterbrochen. Die Röhre wurde vertical vor einem Spiegel, der mittelst Schnurlaufes von einem Uhrwerk in sehr gleichmässige Rotation um seine Verticalaxe versetzt werden konnte, aufgestellt. An dem Spiegel war eine Vorrichtung angebracht, mit deren Hülfe der Strom in dem Moment, wo der Spiegel dem Beobachter zugekehrt war, unterbrochen wurde.

Man erhielt auf diese Weise durch Aufeinanderlagerung der einzelnen Lichterscheinungen den Eindruck eines ruhenden continuirlichen Lichtbildes. Nur wenn der primäre Strom sehr stark war oder grosse Drahtrollen in denselben eingeschaltet waren, war der Unterbrechungsfunke andauernd und die Lichterscheinung im Spiegel verrieth ebenfalls eine allmähliche Stromunterbrechung und einen bedeutenden Energieverlust. In diesen Fällen nahm ich meine Zuflucht zu anderen Unterbrechern (einem Interruptor von Foucault oder der Vorrichtung bei meinem Oscillometer), bei welchen die Stromunterbrechung plötzlicher erfolgte. Ein Hin- und Herhüpfen des Lichtbildes vor den Augen musste ich mir dabei freilich gefallen lassen.

Es war oben bereits darauf hingewiesen, dass an Stelle des Condensators am Apparate ein zweiter, besonderer, gebraucht wurde. Derselbe bestand aus 300 Staniolblättern, die durch doppelte Lagen dicken, mit Paraffin getränkten

Papiers voneinander getrennt waren. Die Isolation liess nichts zu wünschen übrig; die Gesammtcapacität betrug ungefähr 5,3 Mikrofarad, und man konnte den Condensator in sechs Theile zu je 50 Blättern zerlegen. Die in der Mehrzahl der Versuche in den primären Stromkreis eingeschalteten Rollen waren aus dickem Draht, jedoch ohne Drahtbündel angefertigt; ihr Selbstinductionscoëfficient übertraf bedeutend die Selbstinduction der primären Rolle am Apparate selbst. Sie hatten, wie oben auseinandergesetzt, den Zweck, eine grössere und dabei beliebig veränderliche Annäherung an die theoretischen Voraussetzungen zu erzielen, indem die Reaction des secundären Stromkreises nur auf einen Theil des primären, nämlich nur auf die primäre Rolle des Inductoriums ausgeübt wurde. Bei ihrem Gebrauche gab letzteres bei gegebener Anzahl von Elementen zwar eine bedeutend schwächere, aber viel regelmässigere Entladung.

Wir wollen im Folgenden den geschlossenen und den offenen secundären Stromkreis gesondert betrachten.

§ 6.

I. Fall. Der secundäre Stromkreis geschlossen.

Wir hatten oben für den Inductionsstrom in diesem Falle folgenden Ausdruck:

$$J = \frac{M i_0}{L}\left[-e^{-2\gamma t} + e^{-\alpha t} Cs\beta t\right],$$

wo $\gamma = R/2L$, $\alpha = r/2l$, $\beta = 2\pi/\tau$. Mit einem aperiodischen Theile, der nach dem Gesetze einer Exponentialcurve abnimmt, combinirt sich ein periodischer mit abnehmender Amplitude, letzterer als Resultat der Wirkung der electrischen Schwingungen im primären Stromkreise auf den secundären. Die Periode, sowie die Dämpfung der Schwingungen sind dieselben wie die im primären Schliessungskreise und hängen nur von der Beschaffenheit desselben ab, während das erste Glied ausschliesslich durch den secundären Stromkreis bedingt ist.

Die Inductionsrolle eines grossen Ruhmkorff'schen Apparates (Funkenlänge 30—40 cm) gab bei Einschaltung einer grossen Ergänzungsrolle und der Gesammtcapacität

des Condensators in den primären Stromkreis die in Fig. 4 dargestellte Lichterscheinung. Man konnte deutlich eine Reihe heller verticaler Streifen von gleicher Breite und röthlicher Färbung sehen, die voneinander nicht durch dunkle, sondern durch nur weniger helle Zwischenräume getrennt waren. Die Schärfe der Streifen, d. h. der Contrast zwischen der hellen Mitte und den ebengenannten Zwischenräumen nahm allmählich ab, bis die Erscheinung schliesslich in einen langen Schweif überging, in dem die Helligkeit nicht mehr intermittirend war, sondern gleichmässig und stetig abnahm. Die in der Figur sichtbaren Horizontalstreifen entsprechen den Schichtungen des Lichtes in dem schmalen, centralen Theile der Röhre. Ihre Wellenform deutet auf eine Bewegung der Schichten während der Entladung hin.

Im oberen und unteren Theile der Figur sind die Lichterscheinungen in den breiten Theilen der Röhre dargestellt. Sie sind vom centralen Theile durch schwarze, durch das Fehlen des Spaltes erzeugte Zwischenräume getrennt. An der negativen Electrode (unten) sieht man kuppenförmige Gebilde von intensiv hellblauer Farbe, in denen das röthliche Licht des mittleren Theiles der Röhre endet. An der positiven Electrode (oben) hat die Erscheinung die in der Figur dargestellte seltsame Form, welche auf das Vorhandensein rasch bewegter Schichten deutet; die Farbe derselben ist zart bläulich. Diese Erscheinungen gestatten in jedem Moment eine sichere Erkennung der Stromesrichtung.

Ein Anblick der Fig. 4 lehrt, dass wir in der That die Aufeinanderlagerung zweier Ströme vor uns haben, eines aperiodischen und eines periodischen. Die Banden sind das Resultat des letzteren. Jede Aenderung der Capacität des Condensators oder der in den primären Stromkreis eingeschalteten Ergänzungsrollen bedingt infolge der Veränderung der Schwingungsperiode ein Schmaler- oder Breiterwerden der Streifen, wobei übrigens der allgemeine Charakter derselben unverändert bleibt. Die Anwesenheit des oben erwähnten Schweifes weist darauf hin, dass der aperiodische Theil im gegebenen Falle verhältnissmässig langsam abnimmt; er dauert noch nach dem Verschwinden des periodischen fort. Die Abwesenheit dunkler Zwischenräume zwischen den

Streifen, sowie die Erscheinungen in der Nähe der Electroden beweisen, dass die algebraische Summe beider Ströme niemals Null wird oder, besser gesagt, niemals dasjenige Minimum erreicht, bei welchem der Strom nicht mehr durch die Geissler'sche Röhre hindurchgehen kann, und dass der Strom während der ganzen Entladung sein Vorzeichen nicht ändert. Die Curve in Fig. 9 stellt den zeitlichen Verlauf der Stromintensität für diesen Fall dar. Die krumme punktirte Linie ist der aperiodische Theil; die zwei Geraden begrenzen das Gebiet, innerhalb welchem der Strom aufhört, durch die Geissler'sche Röhre zu fliessen.

Beim Gebrauche einer kleineren Inductionsrolle (Funkenlänge ca. 2 cm) stellt sich die Erscheinung in etwas veränderter Form dar (Fig. 5). Die Streifen sind hier durch vollkommen dunkle Zwischenräume getrennt; in der Mitte eines jeden der letzteren tritt ein schmaler heller Streifen hervor. Der Schweif fehlt, und die Lichterscheinung bricht bei einem der schwarzen Zwischenräume ab. Die Form derselben in der Nähe der Electroden zeigt, dass der den kleinen schmalen Streifen entsprechende Strom eine dem Hauptstrome der Entladung entgegengesetzte Richtung hat. Alles dieses kann folgendermaassen gedeutet werden: der aperiodische Theil des Stromes, der ausschliesslich von der Beschaffenheit des secundären Stromkreises abhängt, nimmt jetzt verhältnissmässig schnell ab, während der periodische nahezu unverändert bleibt; er hängt vom primären Stromkreise ab, der wegen der eingeschalteten Ergänzungsrollen nur wenig durch die Vertauschung der Inductionsrolle beeinflusst wird. Der periodische Theil erhält das Uebergewicht und bedingt den periodischen Zeichenwechsel des resultirenden Stromes. Fig. 10 stellt die Stromcurve für diesen Fall dar.

Man ersieht leicht, weshalb in grossen Ruhmkorff'schen Apparaten der aperiodische Strom const. $e^{-2\gamma t}$ langsamer abnimmt als in kleinen. Der Dämpfungscoëfficient $2\gamma = R/L$ hat im Zähler den Widerstand der Inductionsrolle, im Nenner ihren Selbstinductionscoëfficienten. Bei gegebener Drahtdicke wird der Widerstand, wenn man die Windungszahl n Mal vergrössert, in demselben Verhältniss

zunehmen, während der Selbstinductionscoëfficient fast proportional n^2 wächst; es ist daher ersichtlich, dass R/L für grosse Inductionsrollen kleiner sein muss als für kleine.

Nachfolgender einfacher Versuch beweist die Richtigkeit der vorhergehenden Ausführungen. Wenn man in einem grossen Inductorium R durch Einschaltung einer nassen Schnur von geeigneten Dimensionen vergrössert, so erhält man eine schnellere Abnahme des aperiodischen Stromes, und die Lichterscheinung erhält dasselbe Aussehen, wie bei einem kleineren Apparat.

Aus dem oben Angeführten ist ersichtlich, dass die experimentelle Untersuchung des Stromes im geschlossenen Ruhmkorff'schen Apparat vollkommen die theoretischen Erwartungen bestätigt. Zum Schluss bemerke ich noch, dass man mit einem guten Inductionsapparat die oben beschriebenen Streifen auch ohne Einschaltung von Ergänzungsrollen in den primären Stromkreis sehen kann. Sie sind freilich in diesem Falle schmal und nicht ganz regelmässig und treten auch nur in beschränkter Anzahl auf, nicht mehr als 4—6, während man mit eingeschalteten Ergänzungsrollen unter günstigen Umständen ihrer bis 20 und mehr zählen kann.

§ 7.

II. Fall. Der secundäre Stromkreis offen.

Zur Prüfung der Theorie können im vorliegenden Falle zwei Methoden angewandt werden: 1. die Untersuchung des Stromes, 2. die unmittelbare Untersuchung der Potentialänderungen. Da Strom und Potential in bestimmtem mathematischen Zusammenhange stehen, so sind theoretisch beide Methoden gleichberechtigt und müssen zu demselben Endresultat führen. Die praktischen Schwierigkeiten sind bei beiden jedoch sehr ungleich.

Zur Untersuchung des Stromes liess sich wie vorher, wenn auch den neuen Bedingungen entsprechend mit einigen Modificationen, die Methode der Geissler'schen Röhre und des rotirenden Spiegels mit Erfolg anwenden. Zu denselben Resultaten führte auch der Gebrauch des Oscillometers. Was die Untersuchung der Potentialänderungen anbetrifft, so muss ich gestehen, dass meine Versuche in dieser Richtung, trotz

der angewandten Mühe und Zeit, ohne positives Resultat geblieben sind. In der Folge will ich einiges über sie erwähnen; zunächst wende ich mich zu der Untersuchung des Stromes.

Die Versuchsanordnung war folgende. Zwei möglichst gleiche Batterien, jede aus 4 Leydener Flaschen von angenähert gleicher Capacität, waren isolirt aufgestellt. Die äusseren Belegungen waren je mit den Polen des Inductionsapparates verbunden, die inneren unter sich durch die Geissler'sche Röhre oder durch die Rolle des Oscillometers. Wir können voraussetzen, dass die Gegenwart der Geissler'schen Röhre oder der Rolle, deren Selbstinduction im Vergleich zu der der secundären Rolle des Inductoriums verschwindet, keine neuen Complicationen mit sich führt. Die zwei Batterien sind also treppenartig (en cascade) aufgestellt, in welcher Lage die Gesammtcapacität des Systems bekanntlich gleich der halben Capacität einer jeden Batterie für sich ist.

Offenbar sind hier die theoretischen Forderungen im genügenden Grade erfüllt. Die Enden des Inductionsstromkreises werden geladen und entladen sich darauf von neuem durch die Drahtrolle selbst; die electrische Capacität ist zwar nicht ausschliesslich an den Enden der Rolle concentrirt, doch ist die eigene Ladung der Rolle verhältnissmässig nur gering und ist um so weniger von Belang, je grösser die Capacität der Batterie ist. Die Ladung und Entladung der äusseren Belegungen erzeugt in den die inneren Belegungen verbindenden Leitern einen Strom, der mit genügender Annäherung in jedem Momente dem Strome im secundären Schliessungskreise, der in den äusseren Belegungen endet, gleichgesetzt werden kann.[1]) Diesen Strom können wir mit Hülfe der genannten zwei Methoden untersuchen.

Mit Hülfe eines gut isolirten Commutators war es möglich, schnell je drei Flaschen aus jeder Batterie auszuschalten, sodass nur je eine Wirkung blieb, wodurch die Capacität der Batterie angenähert viermal kleiner wurde. In den pri-

1) Es wird vorausgesetzt, dass man die Electricitätsmengen auf beiden Belegungen als gleich annehmen kann.



mären Stromkreis konnten dieselben Ergänzungsrollen wie oben eingeschaltet werden oder aber zickzackförmige Neusilberdrähte von demselben Widerstande wie die Rollen. Als Condensator diente der früher beschriebene. Zur Erzeugung des Stromes dienten 8 Bunsen-Elemente.

Bei dem grossen Ruhmkorff'schen Apparate wies die Lichterscheinung im Spiegel je nach den Umständen, folgende charakteristische Züge auf. Die Fig. 6, 7, 8 stellen einige der hierher gehörigen Fälle dar.

Wenn in den primären Stromkreis keine Rollen, sondern nur ein zickzackförmiger Widerstand von angenähert 2 Ohm (um den Strom und die Funken im Unterbrecher beim Spiegel etwas zu schwächen), in den secundären aber je 4 Leydener Flaschen eingeschaltet waren, so hatte das Lichtbild die in Fig. 6 dargestellte Form. Die Erscheinung begann mit einem ziemlich breiten Streifen, dem ein Strom mit unverändertem Vorzeichen entspricht; dann folgte eine dunkle Zwischenstelle und darauf ein allmählich erlöschender Schweif entsprechend einem Strome mit entgegengesetztem Zeichen. Der Schweif war continuirlich und zeigte nicht die geringste Spur von Zergliederung. Die kleinen Festons auf den Horizontalstreifen des geschichteten Lichtes, sowohl den rothen als auch besonders den blauen in der Nähe der positiven Electrode, sind die Wirkung der electrischen Schwingungen des primären Stromkreises; schaltet man in den letzteren eine kleine Drahtrolle ein, so werden die Festons breiter und deutlicher.

Wir haben hier offenbar, und zwar in ganz reiner Form denjenigen Fall der electrischen Bewegung, welcher durch das exponentiale (aperiodische) Integral der differentialen Grundgleichung dargestellt wird.

Fig. 8 stellt die Veränderungen dar, welche in der Erscheinung durch Einschaltung einer grossen Rolle in den primären Stromkreis anstatt des zickzackförmigen Widerstandes bedingt werden. Anfangs sieht man einen undeutlichen röthlichen Schein, der offenbar durch die nicht genügend schnelle Unterbrechung des primären Stromes hervorgebracht wird (und in der That sah man im Unterbrecher einen sehr starken Funken). Darauf folgen scharfe breite

Streifen, die von den electrischen Schwingungen des primären Stromkreises herrühren: die zwei ersten sind voneinander nicht getrennt, während der dritte scharf von dunklen Zwischenräumen begrenzt ist. Zum Schluss sieht man einen Schweif, in dessen Anfang noch deutliche Spuren der allmählich abnehmenden Schwingungen zu sehen sind. Die Fig. 11 zeigt uns die für diesen Fall aus der Gl. (12) des § 3 genau berechnete Stromcurve. Durch eine passende Wahl der Parameter ergab sich die Möglichkeit, auch solche kleine Eigenheiten zum Ausdruck zu bringen, wie das Zusammenhängen der beiden ersten Streifen und die Absonderung des dritten durch dunkle Zwischenstellen von ungleicher Breite. Ein Vergleich der Fig. 8 und 11 ergibt dieses alles ohne weitere Erörterungen. Bei der Verringerung der Capacität des primären Condensators um das dreifache werden die Streifen schmaler; man erblickt deren vier und ausserdem noch einen sehr feinen inmitten der folgenden dunklen Zwischenstelle. Der Charakter des Schweifes bleibt im allgemeinen unverändert.

In den beiden beschriebenen Fällen haben wir zwar ein aperiodisches Integral vor uns, befinden uns jedoch hart an der Grenze, wo dasselbe in ein periodisches übergeht. Wenn man mit den Enden der Inductionsrolle je eine Flasche, statt vier, verbindet, so wird der Strom sofort periodisch. Sind im primären Stromkreise keine Ergänzungsrollen, so hat die Erscheinung die Form der Fig. 7. Es sind drei scharf begrenzte Streifen zu unterscheiden; der Strom ändert zweimal das Zeichen. Die Streifen sind nach Augenmaass ungefähr zweimal so schmal wie bei vier Flaschen, wie es auch die Theorie erfordert (ihre Breite ist der Quadratwurzel aus der Capacität proportional). Ueber sie lagern sich die von den Schwingungen des primären Stromkreises herrührenden Festons.

Man erklärt sich leicht den Uebergang der aperiodischen Electricitätsbewegung in die periodische. Letztere wird bedingt durch die Ungleichung $R_2/4L_2 < 1/LC$, während der aperiodischen Bewegung die Ungleichung $R_2/4L_2 > 1/LC$ entspricht. Es ist ersichtlich, dass durch Verkleinerung von C die letztere Ungleichung in die erstere übergehen kann.

Auch bei vier Flaschen wird der Strom sofort periodisch, wenn man den Unterbrecher beim Spiegel durch einen anderen, schärfer wirkenden ersetzt; anstatt des Schweifes erscheinen zwei Streifen von ebensolcher Breite wie der erstere, mit wechselnden Stromzeichen. Weshalb eine schnellere Unterbrechung des primären Stromes und eine Verminderung seines Energieverlustes sich solcher Art auf den secundären Stromkreis überträgt, ist eine ziemlich complicirte Frage, auf deren Erörterung ich mich hier nicht einlassen will. Bei einer noch grösseren Flaschenzahl gelang es mir mit keinem Unterbrecher, einen Uebergang des Stromes in einen periodischen zu beobachten.

Andererseits versuchte ich die Erscheinung bei kleineren Capacitäten zu studiren. Ich gebrauchte statt der Flaschen zwei Paar Scheiben von 20 cm Durchmesser, die voneinander durch dicke Glasplatten getrennt waren. Die Lichterscheinung trat jedoch alsdann in Form vereinzelter heller, auf dunklem Grunde vertheilter Streifen auf. Augenscheinlich war hier der Strom zu schwach und hatte meistentheils nicht die genügende Stärke, um die Geissler'sche Röhre durchbrechen zu können. Die erwähnten Streifen sind gleich wie Inseln im Ocean, Gebirgsgipfel eines im Wasser versunkenen Continents; begreiflicherweise lässt ihre Vertheilung nur Muthmaassungen über die Höhenverhältnisse des letzteren zu.

Die Anwendung des Oscillometers, dessen Rolle an Stelle der Geissler'schen Röhre eingeschaltet wurde, bestätigte vollkommen alle oben erwähnten Resultate. Da aber der Unterbrecher bei diesem Apparate (Platincontact in Alkohol) bei weitem besser wirkte als der beim Spiegel, so ergab sich die electrische Bewegung bei vier Leydener Flaschen immer als periodisch. Es traten zwei volle Wellen deutlich hervor, d. h. vier halbe Wellen mit abwechselndem Vorzeichen. Die Wellenlänge änderte sich entsprechend der Theorie mit der Aenderung der Capacität der Flaschen. Auf diesen Wellen waren jedoch keine Spuren von kürzeren Schwingungen zu sehen, welche von der Wirkung des primären Stromkreises herrühren. Es erklärt sich dieses daraus, dass der Apparat überhaupt um so unempfindlicher wird, je schneller die Schwingungen sind; überdies war seine Rolle aus dickem

Draht mit nur geringer Windungsanzahl für diese Versuche wenig geeignet; sie entsprach ganz und gar nicht dem feinen mehrere Kilometer langen Draht der Inductionsrolle.

Die Versuche mit einem kleinen Ruhmkorff'schen Apparat ergaben im wesentlichen dieselben Resultate wie die mit dem grossen. Der Strom erwies sich stets als periodisch, war jedoch, wie man auch erwarten musste, bedeutend schwächer. Der Einfluss des primären Stromkreises machte sich mehr bemerkbar. So gewannen z. B. bei Einschaltung einer grossen Ergänzungsrolle in diesen Stromkreis und des Condensators mit seiner ganzen Capacität die den Schwingungen im primären Stromkreise entsprechenden Streifen vollkommen das Uebergewicht; der Einfluss des secundären Stromkreises macht sich nur in der ungleichmässigen Vertheilung ihrer Helligkeit und ihrer Breite geltend.

Aus allem Gesagten geht hervor, dass auch für den offenen secundären Stromkreis die Resultate der Theorie durch den Versuch vollkommen bestätigt werden. In Betreff der Differentialgleichungen 1—4 und ihrer Integrale 11—16 kann man deshalb behaupten, dass sie in der That der mathematische Ausdruck der thatsächlichen Vorgänge in der Inductionsrolle sind. Die Beseitigung der künstlich der Erscheinung aufgezwungenen Bedingungen ändert nicht das Wesen der Sache; so vernichtet z. B. die Entfernung der Ergänzungsrollen aus dem primären Stromkreise die electrischen Schwingungen in ihm nicht; sie werden nur rascher, weniger regelmässig und stärker gedämpft; letzteres ist eine Folge der Wirkung des Drahtbündels im Apparate und der Beeinflussung des primären Stromkreises durch den secundären; ebenso erzeugen schon kleine Leydener Flaschen, mit den Enden einer grossen Inductionsrolle verbunden, vollständig regelmässige Schwingungen im secundären Stromkreise; man muss annehmen, dass auch bei ihrer Beseitigung zum Ersatze derselben „die electrostatische Capacität der Rolle" dienen kann. Schon die früheren Forscher auf diesem Gebiete, wie Schiller, Mouton und andere, haben sich mit Hülfe anderer Methoden von dem Vorhandensein ziemlich regelmässiger electrischer Schwingungen in kleinen Inductionsrollen mit isolirten Enden überzeugt. Bei der Vergrösserung

der Capacitäten an den Rollenenden geht die periodische Bewegung der Electricität in die aperiodische über, was auch vollkommen der Theorie entspricht.

§ 8. Zum Schlusse will ich noch einiges über meine Versuche, unmittelbar die Potentialänderungen auf den freien Enden der Inductionsrolle zu messen, erwähnen. Man sieht leicht, dass bei den im gegebenen Falle sehr schnell vor sich gehenden Aenderungen des Potentials keine auf Bewegung eines festen Körpers (der Nadel des Electrometers u. dgl.) gegründete Methode ein befriedigendes Resultat geben kann; die zu bedeutende Trägheit eines solchen Körpers würde ein unüberwindliches Hinderniss sein.[1]) Ich sah mich genöthigt andere Wege einzuschlagen.

Bei einer früheren Experimentaluntersuchung stiess ich zufällig auf eine Erscheinung, deren Verwendung für den vorliegenden Zweck mir geeignet erschien. Wenn man aus einer am Ende etwas verengten Glasröhre eine Gasflamme ausströmen lässt, und innerhalb der Röhre einen Metalldraht anbringt, der irgend wie nach aussen geführt ist, so schlägt jedes Mal, sobald der Draht eine electrische Ladung bekommt, die Flamme einen Augenblick aus dem Brenner, ähnlich wie es in den bekannten „akustischen Kapseln" von Marey und König durch eine Bewegung der Membran geschieht.[2]) Die Röhre des Brenners muss einige Centimeter von der Ausgangsöffnung, und zwar vor der Stelle, wo der Draht angebracht ist, eine capillare Verengung haben; die Ausgangsöffnung selbst muss nicht zu eng und zu lang sein, damit das Gas freien Austritt hat. Zur schnelleren Verbrennung des Gases war meine Röhre von einer zweiten centrisch umschlossen, durch die ich Sauerstoff strömen liess.

Wurde der Brenner mit dem einen Ende einer Ruhm-

1) Im Oscillometer, wo dieses Princip angewandt wird, haben wir eine electromagnetische Wirkung, welche unvergleichlich intensiver als die electrostatische ist.

2) Es wäre wünschenswerth, diese Erscheinung genauer zu untersuchen; zur Zeit ist mir dies jedoch nicht möglich. Auch in der Literatur konnte ich nichts darauf bezügliches finden. Die positive und negative Ladung scheinen nicht gleich zu wirken; in einigen Fällen zieht sich die Flamme gleichsam in den Brenner zurück und schlägt darauf heraus.

korff'schen Inductionsrolle verbunden, deren anderes Ende zur Erde abgeleitet war, so konnte man im rotirenden Spiegel das Herausschlagen einer Flammenzunge beobachten. Ihre Form war jedoch so seltsam und so unregelmässig, dass es äusserst gewagt wäre, aus derselben irgend welche Schlüsse ziehen zu wollen, weshalb ich mich dessen enthalten will.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass das gesteckte Ziel durch Anwendung anderer Versuchsmethoden, welche auf dem Verhalten der Körper im starken electrischen Felde beruhen, hätte erreicht werden können (das Kerr'sche Phänomen, die von R. v. Helmholtz und Richarz gefundene Wirkung des Feldes auf einen Dampfstrom [1]) u. dgl.). Ich konnte jedoch nicht so viel Zeit auf eine Untersuchung verwenden, die im günstigsten Falle nur meine schon auf anderem Wege gefundenen Resultate bestätigen könnte.

Moskau, Januar 1891.

---

1) R. v. Helmholtz u. Richarz, Wied. Ann. **40.** p. 161. 1890.

VIII. *Ueber die Zerstreuung der Electricität; von F. Narr.*

---

1. Die Thatsache, dass sich die Electricität eines geladenen Leiters, der durch Stützen isolirt und von Luft von gewöhnlicher Dichte und Temperatur umgeben ist, auch ohne die sichtbare Gegenwart eines Leiters, zu dem disruptive Entladungen übergehen könnten, allmählich verliert, ist in älterer wie in neuerer Zeit mehrfach untersucht worden. Wenn wir trotzdem über die Erkenntniss dieses Vorganges, wie sie sich schon aus den Versuchen von Coulomb ergab, nicht wesentlich hinausgekommen sind, so beruht dies ebensowohl auf dem verwickelten Wesen wie auf der geringen Stärke desselben.

Der Einfluss der Stützen ist ein ebenso unzweifelhafter und unbestrittener wie schwer bestimmbarer; der Einfluss der umgebenden Luft ist noch schwerer zu definiren, weil hier neben den Theilchen derselben selbst, die sich überdies in die dem Gashäutchen des Leiters und in die dem freien Gase zugehörigen scheiden lassen, und des in ihr enthaltenen Wasserdampfes noch die in ihr suspendirten Staubtheilchen in Frage kommen. In neuester Zeit besteht, wie es scheint, viel Neigung, dieser letzteren neben der Ableitung durch die Stützen die Hauptrolle bei der sogenannten Zerstreuung der Electricität zuzutheilen.

Bei Gelegenheit einer Untersuchung, die sich auf ganz andere Ziele erstreckte, habe ich wieder einige Erfahrungen über die Zerstreuung gesammelt, die mir einiges Licht in dieses dunkle Gebiet zu werfen scheinen.

2. Meine Versuchsanordnung war kurz folgende. Mit einem Sinuselectrometer stand durch einen langen, dünnen Platindraht ein Quecksilbernäpfchen aus Schellack in Verbindung, das durch eine hölzerne Hebelvorrichtung sanft und rasch auf und ab bewegt werden konnte und dadurch einen 10 cm langen und 2 mm dicken Kupferdraht mit dem Queck-

silber und damit mit dem Electrometer in Verbindung setzte oder aus dieser Verbindung ausschaltete. Dieser Kupferdraht war endlich in einen Metallkörper eingelöthet, der verschiedenen Temperaturen ausgesetzt und hierbei durch die Verbindung mit dem Electrometer in seinem electrischen Verhalten untersucht werden sollte. Dieser Körper bestand aus einer Hohlkugel von 8 cm Durchmesser, die oben einen Tubulus besass, der durch eine zweite kleinere Kugel von 3 cm Durchmesser vermittelst eines Gewindes so zu verschliessen war, dass scharfe Kanten absolut vermieden blieben; derselbe war aus Messing und besass durchweg eine hochpolirte Oberfläche.

Die Erwärmung dieser Hohlkugel geschah immer in der Weise, dass eine bestimmte Quantität siedenden Wassers durch die Oeffnung des Tubulus eingegossen wurde; dann wurde diese letztere durch einen gut passenden kleinen Kork verschlossen, der Kork längs der ebenen Endfläche des Tubulus abgeschnitten und hierauf endlich die kleinere Kugel aufgeschraubt, die noch durch ein angepresstes Lederchen den Korkverschluss sicherte und vermittelst eines aufgehängten Seidenfadens den ganzen Metallkörper trug. Alle diese Manipulationen wurden natürlich unter Beobachtung aller möglichen Vorsichtsmaassregeln vorgenommen, sodass weder der Feuchtigkeitsgehalt der Luft im eigentlichen Versuchsraume, noch die Oberfläche des erwärmten Körpers und die Isolirung des ihn tragenden Seidenfadens irgend eine Aenderung erleiden konnten. Die grosse Wärmecapacität des Wassers im Verein mit dem geringen Ausstrahlungsvermögen der Metalloberfläche liessen nur eine sehr langsame Abkühlung des Metallkörpers zu und sicherten damit einen eine längere Zeit hindurch ziemlich unveränderlichen Wärmezustand oder auch eine Folge solcher Wärmezustände desselben. Eine irgendwie merkliche Ueberleitung von Wärme durch den eingelötheten Kupferdraht auf das Quecksilbernäpfchen fand nicht statt, was bei der geringen Dauer der Verbindung beider und den Dimensionen des ersteren nicht zu vewundern war.

3. Meine Versuche, soweit sie an dieser Stelle in Betracht kommen, bestanden einfach darin, dass ich in einem

bestimmten Augenblicke eine bestimmte Electrometerladung vermittelst der Hebelvorrichtung auf die Messingkugel in einem bestimmten Wärmezustand übertrug, nach zwei Minuten die Ladung des Systems bestimmte und aus einer wiederholten Ablesung des Electrometers nach einer gewissen Anzahl von daran sich anschliessenden Minuten die mittlere Abnahme der Ladung in der Minute berechnete. In dieser Weise erhielt ich zunächst in zwei Versuchsreihen, die ich weiter unten näher charakterisiren werde, aus den Ablesungen am Ende der zweiten und sechsten Minute nach der Uebertragung der Electrometerladung folgende Zerstreuungszahlen im eben angegebenen Sinne:

I.	II.
−0,0050	−0,0074
+0,0056	+0,0074
−0,0051	−0,0072
+0,0052	+0,0070
	−0,0069

Bei einer jeden dieser zwei Versuchsreihen war die Kugel ursprünglich mit siedendem Wasser gefüllt; während sie sich dann $^3/_4$ bis $1^1/_2$ Stunden lang sich selbst überlassen abkühlte, wurden in regelmässigen Zeitintervallen die einzelnen Versuche vorgenommen, deren mittlere Zerstreuungszahlen in den Verticalreihen angegeben sind. Die Vorzeichen geben die Art der Ladung an, von der, wie auch schon Biot beobachtete, die Zerstreuung unabhängig ist.

Da mir diese Zahlen überdies darzuthun schienen, dass die Zerstreuung auch unabhängig sei von der Temperatur der Kugel, deren Capacität ungefähr ein Drittel von der Capacität des Electrometers war, so beschloss ich, diesem Umstand durch weitere Versuche bei möglichst verschiedenen Wärmezuständen der Kugel und unter möglichst günstigen und damit vergleichbaren äusseren Umständen klarzustellen. Ich wählte hier eine etwas andere (positive) Electrometerladung und leitete die mittleren Zerstreuungszahlen aus der Abnahme der Gesammtladung ab, die zwischen der zweiten und achten Minute nach der Electricitätsleitung beobachtet worden war. Ich stellte die Versuche in doppelter Weise an, indem ich zuerst die Kugel in gewöhnlicher Temperatur (kalt) und dann mit siedendem Wasser gefüllt (heiss)

untersuchte und dann in einer zweiten Versuchsreihe den letzteren Fall vorangehen und hierauf die Kugel sich selbst überlassen zwei Stunden lang sich abkühlen liess. Ich erhielt so folgende Zahlen:

I.		II.	
1) bei kalter Kugel	2) bei heisser Kugel	1) bei heisser Kugel	2) bei abgekühlter Kugel
0,0035	0,0039	0,0045	0,0040
0,0040	0,0045	0,0041	0,0040
0,0044	0,0049		

also im Mittel 0,0040 bei kalter oder abgekühlter und 0,0044 bei heisser Kugel. Hierbei verdient hervorgehoben zu werden, dass die nach der zweiten Minute beobachteten, derselben Versuchsreihe angehörigen Ladungen des Systems fast nie um ein ganzes Procent voneinander verschieden waren; so ergaben sich z. B. die zusammengehörigen Ladungen:

0,5723, 0,5730 und 0,5720, 0,5739

bei kalter und heisser, beziehungsweise heisser und abgekühlter Kugel.

4. Die Zerstreuungszahlen sind innerhalb derselben Versuchsreihe bei heisser Kugel durchaus etwas grösser als bei kalter oder abgekühlter. Diese Differenz ist jedoch nicht grösser als der Unterschied zwischen den Zerstreuungszahlen, die an der Kugel im gleichen Wärmezustande an verschiedenen Tagen beobachtet wurden; wenn wir also nur die Grösse dieser Differenz in Betracht zu ziehen hätten, so würden wir den verschiedenen Wärmezustand der Kugel überhaupt als nicht entscheidend erachten dürfen; dagegen spricht nur der bestimmte Sinn dieser Differenz. Wenn wir jedoch erwägen, welch lebhafte Strömungen die heisse Kugel im Gegensatze zur kalten umgeben und nothwendigerweise einzelne grössere „zufällig“ in der Nähe befindliche Staubtheilchen an die Oberfläche der Kugel führen müssen, so werden wir diesen Differenzen, die bei Einzelladungen als in die Grenze der unvermeidlichen Beobachtungsfehler fallende zu bezeichnen wären und nur nach der Art ihrer Berechnung so zu behandeln sind, nur ein geringes Gewicht beimessen können. Diese Auffassung findet noch eine besondere Stütze in dem geringen Unterschiede zwischen den

Ladungen, die, wie oben erwähnt, am Ende der zweiten Minute bei den verschiedenen Wärmezuständen der Kugel beobachtet wurden.

Da also die oben genannten Strömungen die Zerstreuungszahlen sehr wenig beeinflussen, so scheinen diese letzteren weder von dem freien Gase, noch von dem darin „unter den gewöhnlichen Verhältnissen suspendirten“ Staube, die ja im beständigen Wechsel an der heissen Kugel vorübertreiben, der Hauptsache nach abzuhängen: es bleiben also als wesentliche Factoren der Zerstreuung nur noch die Ableitung durch die Stützen und durch das Gashäutchen übrig, welches alle Körper umgibt. Dass dieses letztere durch Temperaturerhöhungen, wie ich sie hier vorgenommen habe, wenig verändert wird, scheint mir aus allen bisherigen Erfahrungen hervorzugehen; ebenso steht es mit dem Isolirvermögen des stützenden Seidenfadens unter den besonders günstigen äusseren Verhältnissen (grosse Trockenheit der Luft), unter denen ich alle meine Versuche anstellte.

München, den 8. Juni 1891.

IX. *Magnetische Experimentaluntersuchungen; von Carl Fromme.*

6. Abhandlung.

Ueber den Einfluss der Geschwindigkeit, mit welcher eine magnetisirende Kraft abnimmt, auf die Grösse des permanenten Momentes.

§ 1. Jetziger Stand der Frage.

Im Jahre 1863 beobachtete A. v. Waltenhofen[1]), dass das permanente Moment dicker, verhältnissmässig kurzer, weicher Eisencylinder kleiner ausfällt, wenn man den magnetisirenden Strom plötzlich unterbricht, als wenn man ihn durch Einschaltung von Widerstand langsam auf Null bringt, ja dass öfters das permanente Moment ein dem temporären entgegengesetztes Zeichen annimmt (anomale Magnetisirung). Während v. Waltenhofen seine Beobachtung als eine Bestätigung der Hypothese von drehbaren Molecularmagneten ansah, machte G. Wiedemann[2]) im Jahre 1874 darauf aufmerksam, dass das geringere permanente Moment (*PM*) nach plötzlicher Unterbrechung des Stromes auch Folge der in der Masse der Eisenkerne inducirten Ströme sein könne, falls dieselben einen alternirenden Verlauf haben. Ausführliche Versuchsreihen, welche ich[3]) im Jahre 1878 veröffentlichte, zeigten jedoch, dass auch unter Vermeidung solcher Ströme, nämlich bei Bündeln voneinander isolirter dünner Eisendrähte die plötzliche Stromunterbrechung ein kleineres *PM* lieferte, als die langsame Schwächung der magnetisirenden Kraft. Sie erwiesen ferner, dass wie die Entmagnetisirungsgeschwindigkeit das permanente Moment, so die Magnetisirungsgeschwindigkeit das temporäre beeinflusst, indem dieses mit wachsender Geschwindigkeit wächst.

Im Jahre 1880 erschien ferner eine Arbeit von A.

---

1) A. v. Waltenhofen, Pogg. Ann. **120.** p. 650. 1863.

2) G. Wiedemann, Galvan. (2) **2.** p. 358. § 316.

3) C. Fromme, Wied. Ann. **5.** p. 345. 1878.

Righi[1]) über denselben Gegenstand, welche aber zum Theil schon bekannte Resultate brachte. Da derselbe mit Bündeln voneinander isolirter dünner Eisendrähte nicht experimentirt hatte, so machte G. Wiedemann in seinem Referat darauf aufmerksam, „dass sich die Resultate Righi's völlig aus dem Auftreten alternirender Inductionsströme in der Masse des Eisens beim schnellen Oeffnen des magnetisirenden Stromes u. s. f. ableiten lassen". Dahingegen hielt ich meine Ansicht aufrecht[2]), „dass ich durch meine Versuche mit Eisendrahtbündeln . . . . . schon nachgewiesen zu haben glaube, dass Inductionsströme keinesfalls zur Erklärung ausreichen können."

Indessen schien mir aus verschiedenen Gründen eine Wiederaufnahme der Versuche wünschenswerth. Während ich früher die langsame Schwächung der Kraft ausschliesslich durch langsames Ausziehen des Körpers aus der Magnetisirungsspirale bewirkt hatte, wandte ich später[3]) auch das Verfahren langsamer Widerstandseinschaltung an, fand aber dadurch die Erscheinungen nicht geändert. Durch die Versuche aus dem Jahre 1878 hatte ich den Einwand widerlegt, dass die Erscheinung Folge der in der Masse des Körpers inducirten Ströme sein könne; es erschien mir aber denkbar, dass Oscillationen und Alternationen des Extrastromes in der Spirale bei der Unterbrechung des magnetisirenden Stromes das kleinere *PM* verursachten. Es galt daher zu beweisen, dass ein kleineres Moment auch bei nicht alternirendem Verlauf des Oeffnungsextrastromes auftrete. Ich gebrauchte deshalb häufig eine Versuchsanordnung, die ich schon in der Arbeit vom Jahre 1878 angegeben hatte, und welche darin bestand, dass ich vor den Spiralen einen Kurzschluss, durch welchen sich der Extrastrom ausgleichen konnte, anbrachte, ehe ich die Batterie ausschaltete. In der That erhielt ich auch bei dieser Anordnung stets viel kleinere *PM* (als bei langsamer Schwächung der Kraft), wenn ein Eisenstab in der Spirale lag; dagegen erschien das *PM*

1) A. Righi, Beibl. 5. p. 62. 1881.

2) C. Fromme, Wied. Ann. 13. p. 326 1881.

3) C. Fromme, 22. Ber. d. Oberh. Ges. f. Natur- u. Heilk. 1882; Wied. Ann. 18. p. 442. 1883.

von Eisendrahtbündeln nur bei der grössten angewandten Kraft, sowie bei den kleinsten Kräften etwas kleiner, bei mittleren Kräften aber sogar etwas grösser, als wenn man die Kraft durch allmähliche Widerstandsvermehrung bis auf Null schwächte.

Infolgedessen hielt G. Wiedemann[1]) daran fest, dass, wenn auch nicht Inductionsströme in der Masse des Körpers, so doch immer noch der Extrastrom der Oeffnung, sofern er alternirend verläuft, als Ursache der Erscheinung angesehen werden könne.

Eine nun folgende Arbeit von W. Peukert[2]) brachte zwar den Nachweis, dass eine schwache anomale Magnetisirung bei dicken Eisenkörpern auch dann beobachtet wird, wenn man durch einen kurzen Paralleldraht zu den Spiralen dem Oeffnungsextrastrom einen geschlossenen Weg bietet und so einen alternirenden Verlauf desselben vermeidet. Sie lieferte aber damit kein neues Moment für die Erklärung der Erscheinung, da ja meine ebenso angeordneten Versuche mit Eisenstäben früher schon erwiesen hatten, dass auch bei nicht alternirendem Oeffnungsextrastrom das *PM* mit wachsender Geschwindigkeit der Entmagnetisirung erheblich abnimmt.

Die letzte Arbeit über unseren Gegenstand ist von G. Wiedemann.[3]) Sie enthält einige Versuchsreihen mit zum Theil neuer Anordnung. Neu ist die Prüfung pulverförmiger Eisenkörper und die Verbindung der Endigungen der Magnetisirungsspirale mit den Belegungen eines Condensators. Bei Anwesenheit eines solchen nahm das *PM* der pulverförmigen Eisenkerne durch Stromunterbrechung noch stärker ab, dagegen hatte auf das *PM* eines massiven Eisenkernes der Condensator keinen Einfluss.

Das schliessliche Resultat auch dieser Arbeit war wieder: Werden Inductionsströme in der Masse des Körpers bei der raschen Reduction der magnetisirenden Kraft auf Null vermieden, so zeigt sich ein Abfall des permanenten Momentes nur dann, wenn die Möglichkeit von Oscillationen in der

1) G. Wiedemann, Electr. **4.** 1. p. 279. 1885.
2) W. Peukert, Wied. Ann. **32.** p. 291. 1887.
3) G. Wiedemann, Wied. Ann. **37.** p. 610. 1889.

Magnetisirungsspirale (Alterniren des Extrastromes) nicht ausgeschlossen ist. Vermeidet man aber diese, so erhält man ein deutlich geringeres *PM* bei Drahtbündeln nicht, sondern nur bei Eisenstäben, es ist also dann nicht ausgeschlossen, dass die in der Masse des Eisens inducirten Ströme hierbei mitgewirkt haben.

Das Ziel der Untersuchung muss sein, eine derartige Versuchsanordnung zu finden, bei welcher weder in der Masse des Körpers Inductionsströme circuliren, noch auch ein Alterniren des Extrastromes eintritt. G. Wiedemann wendet die von mir zuerst benutzte Anordnung an (Drahtbündel, resp. pulverförmiger Eisenkern und Parallelschliessung zur Spirale), und findet dann freilich keinen Unterschied der *PM* bei langsamer und rascher Reduction der Kraft. Meines Erachtens sind aber seine Magnetometerablenkungen zu klein, als dass man aus ihnen auf die vollkommene Gleichheit der *PM* schliessen und dann folgern dürfte, dass es lediglich secundäre, nicht im Wesen des Magnetismus begründete Ursachen sind, welche die im allgemeinen auftretende Differenz der *PM* bei langsamer und rascher Reduction der Kraft bedingen.

Meine Versuche vom Jahre 1882 (z. B. Tab. 20) zeigen dagegen, dass auch dann, wenn Inductionsströme in der Masse des Körpers sowie Alternationen in der Richtung des Extrastroms vermieden wurden, die rasche Reduction der grössten Kraft auf Null ein deutlich kleineres *PM* lieferte, als die langsame; aber während es sich ebenso auch bei den kleinsten Kräften verhielt, trat bei den Kräften mittlerer Grösse gerade das Umgekehrte ein.

Die richtige Erklärung für die letztere Erscheinung ergibt sich aus Versuchen, welche ich kürzlich[1]) (5. Abhandlung) veröffentlicht habe. Lässt man nämlich eine gewisse, nicht zu geringe Kraft so oft auf einen Körper wirken, bis das *PM* nicht mehr zunimmt, so ist — entgegen der bisherigen Anschauung — doch eine jede folgende kleinere Kraft. auch bei langsamer Reduction auf Null, im Stande dasselbe zu verändern: die der grössten nahe liegenden Kräfte erhöhen, die kleinsten vermindern das *PM*. Da nun die

1) C. Fromme, Wied. Ann. **43.** p. 181. 1891.

früheren Versuche in der That so ausgeführt wurden, dass man zuerst den Körper einer gewissen grössten Kraft unterwarf, diese langsam auf Null reducirte, und dann eine kleinere Kraft zur Wirkung brachte, welche man rasch absinken liess, so ist erklärlich, weshalb die letztere das *PM* vermehrte, wenn sie der grössten nahe lag, und es verminderte, wenn sie in der Grösse viel von ihr differirte — ganz unabhängig von ihrer raschen Abnahme auf Null.

Der Mangel dieser Versuchsanordnung lag also darin, dass man den Erfolg des raschen Absinkens einer kleineren Kraft verglich mit dem des langsamen Absinkens der grössten, anstatt mit dem des langsamen Abfalls derselben kleineren.

Im Folgenden theile ich Versuche mit, welche die Frage in durchaus einwurfsfreier Weise lösen.

Die langsame Reduction der Kraft auf Null wurde bei denselben durch allmähliches Einschalten von Flüssigkeitswiderständen bewirkt — wie in der vorhergehenden Mittheilung schon des Näheren beschrieben wurde. Die Apparate waren die in der vorigen Abhandlung beschriebenen; ich bemerke daher nur noch einmal, dass die Magnetisirungsspirale auf ein Papprohr, die Compensationsspirale auf ein geschlossenes Messingrohr gewickelt war.

§ 2. Endgültige Lösung der Frage.

Man kann zunächst wieder den schon früher beschrittenen Weg, aber in correcter Weise, betreten:

Ein Bündel voneinander isolirter dünner Eisendrähte wird oft einer grossen Kraft unterworfen, die, langsam auf Null reducirt, das permanente Moment *PM* erzeugt. Darauf lässt man eine kleinere Kraft wirken, welche das *PM* um $\pm\, \delta_1 . PM$ ändert, wenn sie langsam auf Null abnimmt. Darauf kommt wieder die grösste Kraft zur Anwendung, welche *PM* herstellt, und dann die kleinere, die aber nun rasch auf Null reducirt wird und *PM* um $\pm\, \delta_2 . PM$ ändert. Führt man die rasche Abnahme der Kraft so aus, dass der Extrastrom der Oeffnung nur in der dem magnetisirenden Strom gleichen Richtung fliesst, und findet man dennoch $\delta_1 . PM$ und $\delta_2 . PM$ ungleich, so ist, da auch Inductionsströme in der Masse des Eisens ausgeschlossen sind, bewiesen, dass die

Geschwindigkeit der Entmagnetisirung in primärer Weise die Grösse des permanenten Moments beeinflusst.

Die rasche Reduction der Kraft auf Null wurde, wie schon bei den früheren Versuchen, so ausgeführt, dass man die in Quecksilbernäpfen mündenden Batteriedrähte durch einen kurzen, dicken Kupferbügel verband, ehe man die Batterie ausschaltete.

Tabelle 1. Bündel aus 70 isolirten Eisendrähten, jeder 20 cm lang und 0,03 cm dick. $PM = 797^{sc}$ (sc = Scalentheile) war durch eine electromotorische Kraft von 5 Bunsen (bei allen Versuchen angewandt) bei einem Rheostatenwiderstand von $W = 0$ S.-E. erzeugt. Die Kräfte werden im Folgenden durch den im Siemens'schen Rheostaten eingeschalteten Widerstand bezeichnet; Flüssigkeitswiderstand befand sich in der Stromleitung nur während der langsamen Reduction einer Kraft auf Null.

Kraft (W)	$\delta . PM$ bei langsamer Abnahme	$\delta . PM$ bei rascher Abnahme	Differenz langsam — rasch
0	0	−1,17	+1,17
1	+1,57	−0,40	+1,97
2	+2,80	+1,20	+1,60
3,5	+4,20	+2,90	+1,30
5	+5,55	+5,05	+0,50
10	+8,65	+7,80	+0,85
15	+9,05	+8,35	+0,70
20	+8,05	+7,60	+0,45
40	+4,15	+3,90	+0,25
60	±0	−0,50	+0,50
80	−2,20	−2,90	+0,70
150	−4,00	−4,00	±0
300	−2,70	−3,20	+0,50
600	−1,95	−1,80	−0,15
1200	−1,00	−1,00	±0

Jedes $\delta . PM$ ist das Mittel aus zwei Beobachtungen. Bei langsamer Abnahme der Kraft zeigen die $\delta . PM$ den aus der 5. Abhandlung bekannten Gang, nach rascher Abnahme dagegen erhält man bei den grössten Kräften $W = 0$ und $W = 1$ negative $\delta . PM$ und erst mit $W = 2$ beginnt der normale Verlauf. Ueberall aber bleiben die positiven $\delta . PM$ hinter den durch langsame Abnahme der Kraft erhaltenen zurück, während die negativen $\delta . PM$ durchschnittlich stärker negativ sind.

Das Resultat ist also, dass bei grösserer Geschwindigkeit der Entmagnetisirung das permanente Moment kleiner ausfällt.

Tab. 2. In der gleichen Weise wurde ein anderes Bündel dünner Eisendrähte untersucht, dessen Drähte besonders sorgfältig durch Paraffin voneinander isolirt waren. $PM = 802^{sc.}$

Kraft (W)	$\delta . PM$ nach langsamer Abnahme	nach rascher Abnahme	Differenz langs. — rasch.
0	0	— 0,90	+0,90
0,5	+ 2,55	— 0,20	+2,75
1	+ 3,90	+ 0,30	+3,60
2	+ 4,00	+ 1,80	+2,20
3	+ 5,90	+ 3,45	+2,45
5	+ 7,90	+ 6,75	+1,15
10	+11,30	+10,30	+1,00
100	— 4,80	— 5,30	+0,50

Aus dieser Tabelle geht das gleiche Resultat hervor, der Einfluss der Entmagnetisirungsgeschwindigkeit ist grösser als bei dem vorhergehenden Drahtbündel.

Die Versuche wurden zum Theil wiederholt, nachdem um die das Drahtbündel enthaltende Glasröhre ein geschlossenes Messingrohr gelegt war.

Es wurden aber genau dieselben Werthe von $\delta . PM$ erhalten, als Beweis, dass die in dem Messingrohr bei der raschen Stromabnahme inducirten Ströme im Vergleich mit dem Extrastrom in der Spirale keine merkliche Wirkung ausüben. Bei einem anderen Bündel waren die Drähte etwas krumm in eine Glasröhre gesteckt. Berührung der zuerst verkupferten, dann amalgamirten Drähte fand nur an wenigen Stellen statt, im allgemeinen waren die Abstände der Drähte voneinander gross.

Dies Drahtbündel liess einen Unterschied der $\delta . PM$ kaum erkennen, es zeigte ihn aber auch dann nicht, als man die Zwischenräume zwischen den Drähten mit Quecksilber ausgefüllt und so das Entstehen von Inductionsströmen ermöglicht hatte. Ein Eisenstab zeigte dagegen enorme Unterschiede der $\delta . PM$, während ich bei einem Stahlstab zwar kleine, aber vollkommen deutliche Unterschiede beobachtete. Ich führe die Zahlen hier nicht an, weil sie möglicherweise

durch die Inductionsströme in der Masse der Stäbe beeinflusst sind.

Auf eine zweite Methode der Untersuchung wurde ich durch die folgende Ueberlegung geführt.

Es wird darauf ankommen, den magnetischen Zustand des Körpers bei der raschen Abnahme der Kraft auf Null möglichst wenig stabil gegenüber solchen Einflüssen zu wählen, welche die Molecularmagnete ihren neutralen Lagen zuzuführen streben. Die Wirkung einer raschen Abnahme der Kraft auf das permanente Moment kann man nun, wenn sie eine primäre ist, mit derjenigen einer Erschütterung vergleichen, und da diese mit der Grösse von PM wächst, so habe ich im Vorigen auch die rasch auf Null zu reducirende Kraft immer auf ein möglichst hohes PM wirken lassen. Eine besonders geringe Stabilität besitzt aber das inducirte magnetische Moment dann, wenn man die Kraft zuerst auf einen hohen Werth steigert und sie darauf ganz allmählich auf einen kleineren Werth vermindert. Denn wenn man in diesem Zustande den Körper erschüttert, so nimmt das inducirte Moment ab, statt wie sonst zuzunehmen.[1]) Es wurden daher die Versuche in folgender Weise angestellt. Eine gewisse grösste Kraft ($W = 0$ im Rheostaten) hatte oft auf das Drahtbündel der Tab. 1 gewirkt und, langsam durch Flüssigkeitseinschaltung auf Null reducirt, ein $PM = 809^{\text{sc.}}$ erzeugt. Dann stieg man wieder bis $W = 0$ auf, durch allmähliche Einschaltung von Widerstand im Siemens'schen Rheostaten bis zur Kraft $W = x$ (im Rheostaten) herab und reducirte diese auf Null entweder durch allmähliche Einschaltung eines grossen Flüssigkeitswiderstandes oder durch Verbindung der Endigungen der Batteriedrähte mittelst des kurzen dicken Kupferbügels. In beiden Fällen nahm also die Kraft von demselben grössten Werthe ($W = 0$) an bis zur Null ab, in beiden Fällen erfolgte die Abnahme von $W = 0$ bis $W = x$ langsam, dagegen war im ersten Fall die Abnahme von $W = x$ bis $W = \infty$ langsam, im zweiten rasch. Die Aenderung $\delta . PM$ des nur durch Flüssigkeitseinschaltung erhaltenen $PM = 809$ gibt die folgende Tabelle.

1) C. Fromme, Wied. Ann. **4.** p. 76. 1878; E. Warburg, Wied. Ann. **13.** p. 141. 1881.

Tabelle 3.

$W = x =$	100	140	150	160	170	180	190
$\delta . PM_{\text{langsam}}$	0	+2,9	+2,4	+5,5	+2,4	+0,9	+1,4
$\delta . PM_{\text{rasch}}$	−4,1	−5,4	−6,7	−0,4	−3,2	−5,0	−5,6
Differenz: Langs.-Rasch	+4,1	+8,3	+9,1	+5,9	+5,6	+5,9	+7,0

$W = x =$	200	220	250	300	500	1000
$\delta . PM_{\text{langsam}}$	−0,5	−0,6	−1,0	+1,3	0	−0,2
$\delta . PM_{\text{rasch}}$	−6,3	−6,7	−5,3	−6,1	−3,4	−3,0
Differenz: Langs.-Rasch	+5,8	+6,1	+4,3	+7,4	+3,4	+2,8

Während also das ausschliesslich durch Flüssigkeitseinschaltung gebildete *PM* durch langsame Abnahme der Kraft $W = x$ überwiegend einen kleinen Zuwachs erfuhr, nahm es durch rasche Reduction der Kraft $W = x$ nur und meist beträchtlich ab, stets war der Unterschied $PM_{\text{langs.}} - PM_{\text{rasch}}$ positiv.

Auch diese Versuche beweisen somit den primären Einfluss der Entmagnetisirungsgeschwindigkeit; doch hatte ich bei ihnen noch folgendes Bedenken. Die Abnahme der Kraft von $W = 0$ bis $W = x$ erfolgt wegen des Stöpselziehens im Siemens'schen Rheostaten nicht allmählich, sondern sprungweise, und dass das nicht ohne Einfluss auf die Grösse von *PM* ist, zeigen gerade die von Null abweichenden Werthe von $\delta . PM_{\text{langsam}}$. Denn diese müssten doch der Null gleich sein, wenn allmähliche (im Flüssigkeitsrheostaten) und sprungweise (im Siemens'schen Rheostaten) Einschaltung von Widerstand einander äquivalent wären. Obwohl es nun nicht wahrscheinlich war, dass dies auf das Vorzeichen der Differenz $PM_{\text{langsam}} - PM_{\text{rasch}}$ von Einfluss ist, weil ja der Widerstand $W = x$ in beiden Fällen in der gleichen Weise eingeschaltet wurde, so habe ich doch den Versuch dahin abgeändert, dass ich den Siemens'schen Rheostaten ganz entfernte und auch $W = x$ als Flüssigkeitswiderstand allmählich einschaltete. Eine Schwierigkeit liegt hier freilich in dem Auftreten von galvanischer Polarisation im Flüssigkeitsrheostaten. Auf PM_{langsam} ist dieselbe natürlich ohne Einfluss, wohl aber durchfliesst, nachdem die Endigungen der Batteriedrähte durch den Kupferbügel verbunden sind, der

dem primären entgegengerichtete Polarisationsstrom die Spirale und vermindert das *PM*. Man kann sich in zweifacher Weise helfen: Entweder macht man den Flüssigkeitsrheostaten polarisationsfrei oder man richtet es so ein, dass der Polarisationsstrom nicht in die Magnetisirungsspirale gelangt. Der letztere Weg ist jedenfalls der einwurfsfreiere, denn auf gänzliche Abwesenheit von Polarisation kann man niemals mit Sicherheit rechnen. Ich habe den Flüssigkeitsrheostaten aus $CuSO_4$-Lösung zwischen grossen Cu-Electroden oder aus $ZnSO_4$-Lösung zwischen grossen Zn-Electroden gebildet und stets gefunden, dass, wenn man nach langsamer Einschaltung des Flüssigkeitswiderstands $W = x$ die Nebenschliessung einsetzte, *PM* kleiner ausfiel, als wenn man den ganzen zur Verfügung stehenden Flüssigkeitswiderstand (circa 10000 Ohm) langsam in die Leitung schaltete. Je concentrirter die Lösungen waren, desto kleiner wurde — infolge geringerer Polarisation — die Abnahme; sie betrug aber auch bei concentrirten Lösungen noch bis zu 2 Proc. des *PM*.

Um die Wirkung einer doch etwa noch vorhandenen Polarisation ganz auszuschliessen, setzte ich deshalb die Nebenleitung so ein, dass der Flüssigkeitsrheostat in den Batteriezweig zu liegen kam, während sich in dem anderen Zweige nur die Magnetisirungs- und Compensationsspirale befanden. Jetzt erhielt ich u. a. folgende Resultate, gleichgültig, ob die $CuSO_4$-Lösung des Rheostaten verdünnt oder concentrirt war.

Tab. 4. Drahtbündel in Paraffin. Wenn der ganze Flüssigkeitsrheostat langsam eingeschaltet wurde, war $PM = 800^{sc}$. Wurde dagegen nur eine gewisse Anzahl von Centimetern der Flüssigkeitssäule langsam eingeschaltet, und dann die Nebenschliessung eingesetzt, so war das *PM* kleiner:

bei	0	1	1,5	2	2,5	3,5	5	7	8	10	12	cm Flüssigk.
um	1,0	0,9	0,9	1,2	1,1	1,0	1,0	0,5	1,2	0	0,7	Scalentheile.

Auch hieraus folgt also ein Einfluss der Geschwindigkeit der Entmagnetisirung. Dass er erheblich kleiner ist, als sich aus den ersten Versuchen ergab, bei welchen sich der Flüssigkeitsrheostat im Zweige der Spiralen befand, braucht man aber nicht gänzlich mit der Ausschliessung des Polarisations-

stroms zu erklären. Es kann hieran auch die grössere Intensität des Oeffnungsextrastroms Schuld sein, welcher jetzt einen um $W = x$ geringeren Widerstand durchlief. Um diese Vermuthung als richtig zu erweisen, schaltete ich in die Leitung einen Kohlrausch'schen Walzenrheostaten, welcher auf zehn Windungen etwa 15 S.-E. Widerstand enthielt. Ich schwächte den Strom zuerst durch allmähliche Einschaltung eines Theils dieses Rheostaten[1]) und fügte darauf die Nebenschliessung so ein, dass der Walzenrheostat sich im Zweige der Spiralen befand, der Extrastrom also auch den eingeschalteten Theil des Rheostaten durchlaufen musste. Bei allmähliger Reduction des Stroms auf Null war $PM = 802^{sc}$.

Tabelle 5.

Zahl der eingeschalteten Windungen .	0	1	2	4	7	10
Abnahme des *PM* in Scalentheilen . .	1,1	1,1	1,3	2,1	2,1	1,8.

Die Abnahme des *PM* infolge raschen Sinkens der Kraft ist also trotz geringerer Intensität des Extrastromes klein geblieben. Es wird sich aber gleich zeigen, dass bei grösseren in die Extrastrombahn eingeschalteten Widerständen in der That die Depression bedeutender ausfällt.

Um das Bereich der einzuschaltenden Widerstände zu erweitern, habe ich schliesslich folgende Versuchsanordnung gewählt.

Ein Siemens'scher Rheostat und ein etwa 10000 Ohm enthaltender Flüssigkeitsrheostat wurden einander parallel in die Leitung geschaltet. Wenn der Strom geschlossen wurde, befanden sich die Electroden des Flüssigkeitsrheostaten in Berührung, und im Siemens'schen war ein gewisser Widerstand eingeschaltet. Nun schwächte ich den Strom dadurch, dass ich allmählich die ganze Flüssigkeitssäule einschaltete. Dann wurde der durch die Flüssigkeit gehende Stromantheil merklich Null, man konnte daher diesen Zweig ganz unterbrechen. Der noch die Spiralen und den Siemens'schen Rheostaten durchfliessende Strom wurde nun durch Anlegung der Nebenleitung an die Endigungen der Batteriedrähte rasch nahe auf Null gebracht.

1) Die Beweiskraft dieses Versuches hängt natürlich ganz von der Erfüllung der Bedingung ab, dass Contactröllchen und Draht stets in sehr guter Berührung sind.

Hier spielt also kein Polarisationsstrom mit; zudem wird die Intensität des Extrastroms dadurch geschwächt, dass er den im Siemens'schen Rheostaten von Anfang an liegenden Widerstand durchlaufen muss.

Tab. 6. Bei dem Paraffindrahtbündel wurde das durch nur langsame Einschaltung von Widerstand erzeugte $PM = 808^{sc}$ um folgende Beträge vermindert:

Widerstand im Siem. Rheost.	5	10	20	50	100	200	500	1000 S.-E.
Abnahme d. *PM*	0,7	1,8	3,2	5,2	6,2	5,3	3,2	1,5 Scalenth.

Bei einem anderen Drahtbündel, dessen Drähte sich in einem grösseren Abstand voneinander befanden, betrug die Abnahme des $PM = 809^{sc}$:

Widerstand im Siem. Rheost.	5	10	20	50	100	200	350	500	1000 S.-E.
Abnahme d. *PM*	0	0,7	1,9	1,3	1,2	2,5	2,7	2,0	1,3 Scalenth.

Somit nimmt die Depression mit wachsendem Rheostatenwiderstand zuerst zu, dann wieder ab. Die Zunahme erklärt sich aus dem bei abnehmender Kraft anfangs immer stärkeren Zurückbleiben der Molecularmagnete in Verbindung mit der Zunahme des Schliessungswiderstandes; dass schliesslich wieder eine Abnahme, und zwar bis Null, erfolgen muss, ist selbstverständlich.

Setzte man die Nebenschliessung aber so ein, dass der Extrastrom den Rheostaten nicht durchlief, so erhielt man Depressionen von verschwindendem Betrage. Damit ist bewiesen, dass bei Drahtbündeln die Intensität des Extrastromes von erheblichem Einfluss auf die Grösse der Depression des permanenten Momentes ist.

Aus allen Versuchen, welche ich im Vorhergehenden beschrieben habe, geht hervor, dass auch dann, wenn sowohl die Entwickelung inducirter Ströme in der Masse des Eisens als auch ein Alterniren der Richtung des Extrastromes vermieden wird, nach rascher Reduction der Kraft auf Null ein deutlich kleineres *PM* auftritt, als nach langsamer Kraftabnahme. Man ist daher berechtigt, den Grund dafür in einer je nach der Geschwindigkeit der Kraftabnahme verschieden schnellen Rückdrehung der Molecularmagnete zu sehen. Je schneller die Abnahme der Kraft, desto grössere

Geschwindigkeit erlangen die Molecularmagnete, desto leichter folgen sie daher ihren gegenseitigen Kräften, und da diese stets auf Verminderung des magnetischen Momentes abzielen, so erklärt sich damit das kleinere *PM* nach rascher Abnahme der Kraft.

Nachdem die primäre Abhängigkeit der Erscheinung von der Geschwindigkeit der Entmagnetisirung dargethan ist, hat dieselbe wesentlich an Interesse gewonnen; ich gebe daher im Folgenden einige weitere Beiträge zu ihrer Kenntniss.

§ 3. Verschiedene Geschwindigkeiten der Kraftabnahme.

Wenn man einem Körper durch eine gegebene magnetisirende Kraft ein möglichst grosses permanentes Moment ertheilen will, so muss man die Kraft ganz allmählich auf Null reduciren. Das geschieht am besten durch langsame Einschaltung eines grossen Flüssigkeitswiderstandes. Dieses Verfahren führt auch allein zu constanten Resultaten, um einen wie beschaffenen Körper es sich auch handeln möge, es allein gestattet eine Vergleichbarkeit der permanenten Momente verschiedener Körper.

Ich will nun zuerst die Resultate schildern, zu denen man durch plötzliche Einschaltung von Widerstand gelangt, und zwar möge derselbe im Siemens'schen Rheostaten liegen. Zieht man in demselben einen Stöpsel, so bieten sich dem Extrastrom zwei Wege: den einen bildet die Funkenbahn — ein Funken lässt sich meist beobachten —, den anderen die eingeschaltete Widerstandsrolle.

Mit einem Drahtbündel wurden folgende Versuche angestellt. $PM = 814^{\text{sc.}}$, wenn Flüssigkeitswiderstand langsam eingeschaltet war.

Tabelle 7.

a) Man schaltet im Siemens'schen Rheostaten allmählich, d. h. in der Reihenfolge 0,1, 0,2, 0,2, 0,5, 1, 1, 2, 5, 10 u. s. w., im Ganzen $W = 200$, resp. 300, 500, 1000 S.-E. ein, zieht dann aber den Stöpsel von $W = 5000$, fügt diesen Widerstand also plötzlich hinzu und reducirt den Strom gänzlich auf Null durch Hinzufügung von Flüssigkeitswider-

stand. Dann erscheint *PM* kleiner als 814sc. um 18,0, resp. 9,4, 5,4, 0,7sc..

b) Man schaltet allmählich $W = 200$ ein, sodann plötzlich durch Ziehen des betreffenden Stöpsels $W = 1000$, resp. 2000, 5000, und schliesslich den Flüssigkeitsrheostaten. *PM* war dann kleiner um 6,0, resp. 14,8, 19,8sc.. Unterbrach man aber nach allmählicher Einschaltung von $W = 200$ den Strom an Quecksilber, so betrug die Abnahme des *PM* 30,1sc..

c) Es wurde zuerst plötzlich durch Ziehen des betreffenden Stöpsels eingeschaltet $W = 5$, resp. 10, 20, 50, 100, darauf die Flüssigkeit. *PM* zeigte dann seinen Maximalwerth. Wurde dagegen zuerst der Stöpsel von $W = 200$, resp. 500, 1000, 2000, 5000 gezogen, und danach der Flüssigkeitsrheostat eingeschaltet, so war *PM* kleiner um 4,5, resp. 20,3, 45,8, 85,2, 119,0sc.. Die nach der plötzlichen Einschaltung des Rheostatenwiderstandes noch verbliebenen inducirten Magnetismen waren

bei W =	500	1000	2000	5000
TM =	81,0	37,5	18,1	7,3.

Demnach war nach plötzlicher Einschaltung von $W = 500$ (und noch mehr bei $W = 200$) das ganze Moment noch um $81{,}0 - 20{,}3 = 60{,}7$ grösser als das maximale *PM*. Trotzdem resultirte ein um 20,3 kleineres *PM*. Wurde der Strom sofort an Quecksilber unterbrochen, so fand sich *PM* kleiner nur um 79,9sc., es war also weniger reducirt, als durch das plötzliche Ziehen des Stöpsels von $W = 2000$ oder $W = 5000$. (Cf. § 4.)

Im allgemeinen erhält man also nicht den Maximalwerth des *PM*, wenn man den Strom durch Stöpselziehen im Siemens'schen Rheostaten schwächt. Noch stärker als bei einem Drahtbündel (oder Stahlstab) sind die Unterschiede bei einem weichen Eisenstab. Bei ersteren kann man den Maximalwerth vollständig erreichen durch allmähliches von kleinen zu grösseren Widerständen fortschreitendes Einschalten der ganzen 10000 S.-E. des Siemens'schen Rheostaten, bei dem Eisenstab erhält man auch so noch ein erheblich zu kleines *PM*. Ich beobachtete bei einem solchen von 17 cm Länge und 0,6 cm Dicke ein Minus von 16,8 Proc.,

bei einem anderen von 15 cm Länge und 0,6 cm Dicke ein Minus von 9,2 Proc. Ziehen des Stöpsels von $W = 5000$ (und darauf folgendes Einschalten der Flüssigkeit) gab bei den beiden Stäben ein um 45,8 Proc. und 40,2 Proc. zu kleines *PM*, während die Unterbrechung des Stromes an Quecksilber 47,4 Proc. und 41,2 Proc., also etwa ebenso grosse Verluste erzeugte. (Vgl. dagegen den grossen Unterschied bei einem Drahtbündel. Tab. 7c am Ende. Vgl. auch die Versuche in § 4.)

Bei einem Eisenstab war es sogar nicht gleichgültig, ob man die Stöpsel langsam oder rasch zog; rasches Ziehen gab ein um 2,0 Proc. kleineres *PM*.

Ich habe oben Nachdruck auf eine langsame Einschaltung des Flüssigkeitswiderstandes gelegt. Bei Drahtbündeln und Stahlstäben kann man von dieser Bedingung absehen, bei Eisenstäben ist sie wesentlich, will man das maximale *PM* erhalten. Durch langsame Einschaltung (in 25^{sec}) eines $CuSO_4$-Rheostaten von ca. 10000 S.-E. erhielt der erstgenannte Eisenstab ein *PM* von $746^{sc.}$ Führte ich dagegen die Electroden dieses Rheostaten schon in 2^{sec} von der Berührung bis in ihren grössten Abstand, so war *PM* nur $= 508$, also um 32 Proc. kleiner. Der zweitgenannte Eisenstab gab auch hierbei wieder einen kleineren Verlust, nämlich von nur 20 Proc.

Es ist aber nicht einmal nothwendig, die ganze Flüssigkeitssäule rasch in den Stromkreis einzuschalten, um ein zu kleines *PM* zu bekommen. Es genügt vielmehr, die bewegliche Electrode nur anfangs rasch von der festen zu entfernen; führt man dann auch den Rest der Verschiebung sehr langsam aus, so erhält man dennoch ein merklich kleineres *PM*.

Tab. 8. Der zuerst genannte Eisenstab von 17 cm Länge und 0,6 cm Dicke.

Ruhelage des Magnetometers 185,0.

Bei $W = 0$ im Flüssigkeitsrheostaten ging die Einstellung über die Scala hinaus, die Ablenkung war $> 815^{sc.}$ Es wurde nun sehr langsam Flüssigkeitswiderstand eingeschaltet, und dabei diejenigen fünf Lagen der beweglichen Electrode bezeichnet, bei denen die Einstellung des Magnetometers auf

392, 344, 311, 303, 301 war. Nach Unterbrechung des Stromes war die Einstellung auf 297,5, sodass also das Maximal-PM = 112,5 war. Nun wurde wieder bei $W = 0$ geschlossen und die Electrode sehr rasch bis zu der ersten Lage verschoben, worauf der Rest der Flüssigkeitssäule langsam eingeschaltet wurde. Den fünf bezeichneten Lagen entsprachen jetzt folgende Einstellungen:

355,0, 321,0, 291,5, 284,0, 281,7.

Endlich nach vollständiger Einschaltung der Flüssigkeitssäule und Unterbrechung des Stromes war die Einstellung 278,6, das PM also 93,6$^{sc.}$ d. h. um 18,9$^{sc.}$ kleiner als vorher. Die Unterschiede des ganzen Moments (permanentes + verschwindendes) in den fünf Lagen der Electrode sind demnach:

37,0, 23,0, 19,5, 19,0, 19,3.

Sie nehmen also ab, je mehr Flüssigkeit langsam eingeschaltet wird, und erreichen natürlicherweise schliesslich den Unterschied 18,9 der permanenten Momente.

Bei einem anderen Versuch wurden notirt die Einstellungen des Magnetometers:

423,0, 346,5, 314,5, 300.5, 294,5,

wenn die Flüssigkeit nur langsam eingeschaltet wurde. Die letzte Zahl ist gewonnen nach Einschaltung des ganzen Flüssigkeitsrheostaten und Unterbrechung des Stroms. Wurde dagegen die Electrode sehr rasch bis an die Stelle geführt, welcher vorher die Einstellung 423,0 entsprochen hatte, von da an aber langsam verschoben, so notirte man an denselben Punkten die Einstellungen:

407,0, 336,0, 305,0, 290.6, 285,2.

Das magnetische Moment war also jetzt kleiner um:

16,0, 10,5, 9,5, 9,9, 9,3.

Hieraus ergibt sich derselbe Schluss wie vorhin. Ich erwähne noch folgenden Versuch: Berührten sich die Electroden des Rheostaten, so betrug die Ablenkung des Magnetometers etwa 1200$^{sc.}$ Nun verschob ich die eine Electrode sehr rasch um soviel, dass die Ablenkung noch 665$^{sc.}$ betrug. Die nun folgende Verschiebung wurde langsam ausgeführt. Es fand sich dann $PM = 101{,}0^{sc.}$, während es bei nur langsamer Einschaltung der Flüssigkeit gleich 110,0 war. Trotz-

dem also nur etwa die Hälfte des inducirten Magnetismus rasch, die andere Hälfte aber sehr langsam zum Verschwinden gebracht wurde, so trat dennoch ein Verlust von 8—9 Proc. an permanentem Moment ein.

Diese Versuche beweisen ebenfalls, dass die Verschiedenheit der *PM* nach langsamer und rascher Abnahme der magnetisirenden Kraft nicht durch Inductionsströme hervorgerufen sein kann. Denn der Extrastrom läuft, da keinerlei Unterbrechung des Kreises stattfindet, nur in der Richtung des primären Stromes; es wären also höchstens noch die in der Masse des Eisenkerns inducirten Ströme als Ursache zu betrachten. Obwohl ich nun nicht einzusehen vermochte, inwiefern bei meiner Versuchsanordnung diese Ströme eine Abnahme des permanenten Moments herbeiführen konnten, so modificirte ich dennoch den Versuch in der zuletzt beschriebenen Weise. Die inducirten Ströme liefen dann ab, so lange der Stab noch ein temporäres Moment von zum Theil bedeutender Grösse besass, welches langsam entfernt wurde; aber trotzdem resultirte ein zu kleines *PM*. Die schliessliche langsame Stromabnahme ersetzte also den während der raschen Abnahme entstandenen Verlust an magnetischem Moment nicht ganz, wohl aber zum Theil wieder. (Vgl. die zwei Reihen von Unterschieden in Tab. 8.)

Tab. 9. Im Anschluss an diese Versuche gebe ich noch an, wie sich die Wirkung kleinerer Kräfte nach einer grossen bei diesem Eisenstab gestaltet, wenn dieselben rasch auf Null reducirt werden.[1]) War im Siemens'schen Rheostaten $W = 0$, und wurde langsam der Flüssigkeitsrheostat eingeschaltet, so erhielt man $PM = 490^{\text{so}}$. Es wurde nun irgend ein Rheostatenwiderstand $W = x$ S.-E. eingeführt, und dieser schwächere Strom auf Null reducirt entweder durch rasche Einschaltung des Flüssigkeitsrheostaten oder durch Verbindung der Batteriedrähte mit der kurzen Nebenschliessung.

Beim Gebrauch der Nebenschliessung tritt die charakteristische Wirkung kleinerer Kräfte gar nicht hervor, alle bringen, rasch auf Null reducirt, eine Abnahme des Maximal-*PM* hervor. Bei rascher Flüssigkeitseinschaltung da-

1) C. Fromme, Wied. Ann. **43.** p. 181. 1891.

gegen zeigt sich das bekannte Gesetz, wonach die kleinsten Kräfte eine Abnahme, grössere eine Zunahme verursachen.

Aenderung des Maximal-*PM*.

Stromabnahme durch:						
Rasche Flüssigkeitseinschalt.	− 82	− 70	− 25	− 14	± 0	+ 2
Nebenschliessung	−174	−174	−182	−172	−135	−96
$W =$	0	1,5	3	5	10	20

Stromabnahme durch:						
Rasche Flüssigkeitseinschalt.	+ 4	+ 2	− 1	− 2	− 2	− 1
Nebenschliessung	− 78	−41	−29	− 9	− 2	− 2
$W =$	40	80	150	300	600	1200

Nur bei den grössten, von $W = 10$ bis $W = 0$, wird die specifische Wirkung kleinerer Kräfte überdeckt durch die Folgen der raschen Stromabnahme, es tritt da eine wachsende Abnahme von *PM* auf.

§ 4. Zwei Arten der Stromunterbrechung.

Schon in der dritten Abhandlung habe ich untersucht, welchen Einfluss die Art der Stromunterbrechung auf die Grösse von *PM* ausübt. Ich habe damals gefunden, dass man bei der Unterbrechung von Kupfer an Kupfer ein nur wenig (2 bis 3 Proc.) kleineres *PM* erhält, als bei Unterbrechung von Kupfer an Quecksilber.

Es wurde jetzt in umfassenderer Weise die letztere Art der Unterbrechung mit derjenigen von Platin an Platin verglichen. Diese lieferte ausserordentlich viel regelmässigere Resultate. Geprüft wurden die beiden schon erwähnten Eisenstäbe, das Drahtbündel in Paraffin und zwei Stahlstäbe, und zwar in der Weise, dass der Strom mit dem Widerstande $W = 0$ im Siemens'schen Rheostaten geschlossen und langsam auf Null reducirt, sodann mit $W = x$ geschlossen und an Quecksilber oder an Platin unterbrochen wurde.

Tabelle 10.

1. Eisenstab:	Länge = 17 cm,	Dicke = 0,6 cm,	$PM_{Max.} = 558$.
2. Eisenstab:	„ = 16 „	„ = 0,6 „	„ = 469.
1. Stahlstab:	„ = 15 „	„ = 0,175 cm,	„ = 792.
2. Stahlstab:	„ = 15 „	„ = 0,25 „	„ = 791.
Drahtbündel:			= 799.

Abnahme des $PM_{Max.}$ durch Unterbrechung des Stromes an Hg oder Pt.

	1. Eisenst.		2. Eisenstab		Drahtbündel		1. Stahlstab		2. Stahlstab	
W	Hg	Pt	Hg	Pt	Hg	Pt	Hg	Pt	Hg	Pt
0	266	264	197	194	94,5	115,2	4,0	6,2	53,2	55,4
5	—	—	—	—	97,4	120,5	2,0	3,2	33,3	38,5
7	—	—	—	—	71,5	122,0	—	—	—	—
10	250	256	209	209	73,3	123,0	2,1	2,4	21,5	23,5
15	—	—	—	—	84,8	106,7	—	—	—	—
20	214	217	164	162,5	32,8	87,6	2,9	3,9	11,7	12,7
30	178	178	—	—	12,5	16,4	—	—	—	—
40	150	155	102,4	104	0	9,5	2,1	3,0	8,1	10,1
60	120	121	—	—	5,5	18,0	—	—	—	—
80	90	100	63,8	61,6	5,6	18,3	1,2	1,4	6,3	6,7
150	58	58	33,2	31,2	7,7	28,6	1,4	2,0	4,5	6,1
300	24	26	15,7	14,6	7,0	18,2	0,4	1,1	2,4	3,3
600	5	8	—	—	2,8	8,7	—	—	—	—

Bei den Eisenstäben zeigt sich also kein ausgesprochener Einfluss der Art der Unterbrechung auf die Abnahme von *PM*, bei dem Drahtbündel und den Stahlstäben aber bringt die Platinunterbrechung stets die grössere Abnahme hervor, während der allgemeine Verlauf der Abnahme bei veränderlichem Rheostatenwiderstand von der Art der Unterbrechung unabhängig zu sein scheint.

Berücksichtigt man nun, dass eine jede der kleineren Kräfte an und für sich schon, d. h. auch beim langsamen Absinken auf Null das Maximal-*PM* im Sinne einer Zu- oder Abnahme geändert haben würde (cf. die vorige Abhandlung), und addirt man deshalb den Betrag derselben mit dem zugehörigen Vorzeichen zu den Zahlen der Tabelle, so erhält man Werthe, deren Verhältniss ich im Folgenden angebe. Das Verhältniss der wahren Abnahme durch Stromunterbrechung an Platin zu der an Quecksilber ist:

W =	0	5	7	10	15	20	30	40	60	80	150	300	600
1. Eisenst.	1,0	—	—	1,0	—	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,0	1,1	2,0
2. Eisenst.	1,0	—	—	1,0	—	1,0	—	1,0	—	1,0	0,9	0,9	—
Drahtb.	1,2	1,2	1,6	1,6	1,2	2,2	1,2	2,6	4,1	9,0	8,0	4,2	8,4
1. Stahlst.	1,5	1,4	—	1,2	—	1,6	—	2,1	—	1,7	1,9	—	—
2. Stahlst.	1,0	1,2	—	1,1	—	1,1	—	1,7	—	1,3	2,5	4,0	—

Besonders hohe Werthe erreicht also das Verhältniss bei dem Drahtbündel unter Wirkung der kleinsten Kräfte;

auch bei den Stahlstäben ist seine Abweichung von der Einheit sehr merklich, während es bei den Eisenstäben der Eins gleich gesetzt werden kann.

Ich habe nun mit demselben Drahtbündel noch eine ausführliche Versuchsreihe angestellt zur genaueren Prüfung der Frage, ob der allgemeine Verlauf der Abnahme mit der Stromstärke von der Unterbrechungsart unabhängig ist. Der aus dem Quecksilber heraus zu hebende Kupferdraht war bei diesen Versuchen besonders spitz zugefeilt.

Tabelle 11. Maximal-$PM = 801$.

W	Abnahme des $PM_{\text{Max.}}$ durch Unterbrechung an		Aenderung d. $PM_{\text{Max.}}$ bei Einschalt. von Flüssigkeit	Verhältn. der corr. Abnahmen $\frac{\text{Platin}}{\text{Quecksilber}}$
	Quecksilber	Platin		
0	109,5	120,0	0	1,1
1,5	105,5	124,3	+ 2,0	1,2
3	109,5	122,1	+ 5,3	1,1
5	109,6	124,4	+ 7,8	1,1
7	104,9	123,5	+ 10,0	1,2
10	96,2	121,0	+ 11,8	1,2
13	96,3	121,0	+ 11,9	1,2
18	84,5	90,5	+ 12,0	1,1
22	52,0	74,6	+ 12,0	1,3
25	36,0	53,5	+ 11,9	1,4
30	15,0	18,5	+ 11,0	1,1
40	6,2	12,3	+ 5,6	1,5
50	7,5	8,1	+ 1,0	1,1
60	8,3	13,4	− 2,0	1,8
80	10,1	17,0	− 4,2	2,2
100	10,1	17,6	− 4,8	2,4
140	20,0	28,5	− 4,8	1,6
180	13,6	18,9	− 4,2	1,6
220	9,0	10,6	− 3,6	1,3
300	5,9	11,5	− 3,0	3,0
400	4,0	12,0	− 2,5	6,3
500	4,5	7,8	− 2,2	2,4
700	1,7	5,4	− 1,2	8,4
1000	1,5	5,7	− 1,2	15,0

In der That ist also der Verlauf der gleiche: Es bleibt die Depression des $PM_{\text{Max.}}$, wie man auch den Strom unterbricht, mit abnehmender Stromstärke zuerst etwa constant, nimmt dann bis zu einem Minimum ab, wieder bis zu einem Maximum zu und endlich wieder ab. Das Minimum der Depression liegt etwa bei der gleichen Kraft ($W = 50$), welche, wenn sie langsam auf Null reducirt wird, das bei $W = 0$

erzeugte *PM* ungeändert lässt (neutrale Kraft in der Bezeichnung der vorhergehenden Abhandlung), und das folgende Maximum der Depression etwa bei derjenigen ($W = 140$), welche das *PM* auch dann am meisten vermindert, wenn sie langsam auf Null abnimmt. Ob dies ein zufälliges Zusammentreffen ist, lasse ich hier unerörtert.

Bei der Unterbrechung des Stromes an Platinflächen wird der die Funkenbahn verfolgende Theil des Extrastromes kleiner sein, als bei der Unterbrechung zwischen Kupfer und Quecksilber. Infolge dessen kann man erwarten, dass die Depression des *PM* grösser ausfällt, wie das in der That auch das Drahtbündel und die Stahlstäbe zeigten. Bei den Eisenstäben hing dagegen die Depression nicht merklich von der Art der Unterbrechung ab. Es ist also hier gleichgültig, ob ein grösserer oder kleinerer Theil des Extrastromes in geschlossener Bahn verläuft. Dass in dieser Beziehung ein Unterschied zwischen Eisenstäben einerseits, Stahlstäben und Drahtbündeln andererseits besteht, bewiesen schon die ersten in der 3. Abhandlung[1]) veröffentlichten Versuche. Denn dort ergab sich, dass, wenn der ganze Extrastrom in geschlossener Leitung sich bewegte, die Depression des *PM* beim Drahtbündel und Stahlstab etwa Null wurde, beim Eisenstab aber zwar kleiner, aber immer noch beträchtlich war.

§ 5. Der Körper ist von einer Metallröhre oder Inductionsspirale umgeben.

Den Einfluss geschlossener Metallröhren auf die Grösse von *PM* habe ich schon in der dritten und vierten Abhandlung beschrieben: Einschliessen des Körpers in eine solche bewirkte bei Drahtbündeln und Stahlstäben, dass *PM* bei rascher Abnahme der Kraft nahe den gleichen Werth annahm, wie bei langsamer, während bei Eisenstäben noch ein grosser Unterschied blieb.

Ich führe daher nur noch folgende Beobachtungen an. In § 3 wurde erwähnt, dass ein Eisenstab — im Gegensatz zu einem Drahtbündel oder Stahlstab — ein kleineres *PM* annimmt, wenn die 10000 S.-E. des Siemens'schen Rheo-

---

1) C. Fromme, Wied. Ann. **5.** p. 345. 1878.

staten allmählich eingeschaltet werden, als wenn man denselben Widerstand allmählich als Flüssigkeitswiderstand einführt. Durch Umgeben des Eisenstabs mit einer geschlossenen Metallröhre wird nun der Unterschied der PM erheblich geringer. Es war z. B. das Maximal-PM, d. h. das nach langsamer Einschaltung des Flüssigkeitsrheostaten resultirende $PM = 485$, während man durch allmähliche Einschaltung des Siemens'schen Rheostaten nur $PM = 416$ erhielt. Dagegen wurde $PM = 476$, also nur wenig kleiner, als das Maximal-PM, wenn der Eisenstab von zwei ineinander gesteckten geschlossenen Messingröhren, deren jede etwa die Länge des Stabs besass, umgeben war. Beim Ziehen eines Stöpsels im Siemens'schen Rheostaten nimmt die Stromstärke sprungweise ab, der entstehende Extrastrom vermag aber bei einem Eisenstabe nicht, wie bei einem Stahlstabe oder einem Drahtbündel, die daraus hervorgehende sprungweise Rückdrehung der Molecularmagnete aufzuheben und damit einen Verlust an permanentem Moment zu verhindern. Erst die beim Stöpselziehen, ausserdem noch in einem geschlossenen, den Eisenstab umgebenden Metallrohr inducirten Ströme üben im Verein mit den Extraströmen in der Leitung diese Wirkung nahezu aus.

Man kann sich nun die Frage vorlegen, von welchem Einfluss eine den Körper umgebende *offene, d. h. aufgeschlitzte* Metallröhre ist.

Diese Frage ist nicht ohne Interesse. Es wäre nämlich einmal denkbar, dass auch die ungeschlossenen Ströme, welche in der aufgeschlitzten Röhre bei Unterbrechung des magnetisirenden Stroms inducirt werden, der Abnahme des PM entgegenwirken. Es wäre aber auch möglich, dass infolge einer in der Röhre inducirten alternirenden Electricitätsbewegung die Abnahme des PM noch grösser ausfiele, wie ohne Gegenwart der Röhre.

Tab. 12. a) Drahtbündel in Paraffin,

b) Stahlstab, 15 cm lang und 0,6 cm dick,

c) Eisenstab, 17 cm lang und 0,6 cm dick.

Das Drahtbündel kann mit einer Messingröhre von 15 cm Länge, 1,5 cm lichter Weite und 0,1 cm Dicke, Stahl-

stab und Eisenstab von einer ebensolchen, jedoch nur 0,75 cm weiten Röhre umgeben werden. Von einer jeden der beiden Röhren standen zwei Stück zur Verfügung, deren eines geschlossen, deren anderes der Länge nach aufgeschlitzt war. Der 0,05 cm breite Schlitz wurde bei einigen Versuchen auf eine Länge von 0,7 cm durch ein Kupferdrähtchen verschlossen. Die folgende Zusammmenstellung enthält die durch Stromunterbrechung bei $W = 0$ erfolgende Abnahme des durch langsame Stromschwächung erzeugten $PM_{W=0}$. Es sind die Mittel aus mehreren gut übereinstimmenden Werthen.

	$PM_{W=0}$	Abnahme des $PM_{W=0}$			
		Ohne Röhre	Mit aufgeschlitzter Röhre	Mit Kupferdrähtchen im Schlitz	Mit geschloss. Röhre
Drahtbündel	930	132,5	65,7	21,3	1,5
Stahlstab .	756	121,8	110,9	73,0	1,4
Eisenstab .	550	255,7	256,5	245,0	186,6

Tab. 13. Drahtbündel in Paraffin, umgeben von einer Messingröhre von 0,025 cm Dicke oder von einer Kupferröhre von nur 0,005 cm Dicke. Die Länge der Röhren ist der des Drahtbündels gleich, die Schlitzbreite gut 0,1 cm.

Abnahme des $PM_{W=0}$ durch Stromunterbrechung bei $W = 0$ (Mittelwerthe):

Ohne Röhre	Mit der Messingröhre	Mit der Kupferröhre
131,1	103,5	111,7

Die Kupferröhre wurde zu einem Stäbchen zusammengerollt und neben das Drahtbündel in die Magnetisirungsspirale gelegt. Die Abnahme betrug sodann (im Mittel):

Ohne Stäbchen	Mit Stäbchen
133,9	133,3

Endlich wurde von der Kupferröhre soviel abgeschnitten, dass der Schlitz eine Breite von 2 cm erhielt. Die Röhre bedeckte so das Bündel nur etwa zur Hälfte. Die Abnahme des PM wurde dann gefunden:

Ohne Röhre	Mit Röhre
131,2	126,4

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich unmittelbar:

1) Ist der Körper von einer geschlossenen metallischen Röhre umgeben, so wird die Abnahme des PM durch Strom-

unterbrechung bei dem Drahtbündel und dem Stahlstab sehr klein, bleibt dagegen bei dem Eisenstab von beträchtlicher Grösse.

2) Umgeben mit einer der Länge nach aufgeschlitzten Röhre bewirkt ebenfalls, dass die Abnahme des *PM* kleiner ausfällt, bei dem Drahtbündel um 50 Proc., bei dem Stahlstab um 9 Proc. Nur bei dem Eisenstab ist die Wirkung der aufgeschlitzten Röhre Null.

3) Wird der Schlitz auf 0,7 cm Länge durch ein Kupferdrähtchen geschlossen, verläuft also etwa der 20. Theil der inducirten Ströme in geschlossener Bahn, so fällt die Abnahme des *PM* nochmals geringer aus; bei dem Drahtbündel verschwinden weitere 33 Proc., bei dem Stahlstab weitere 31 Proc. und auch bei dem Eisenstab beobachtet man jetzt eine um 4 Proc. kleinere Abnahme.

4) Mit abnehmender Dicke des aufgeschlitzten Metallrohres wird auch seine Wirkung auf *PM* kleiner. Doch ist ein Kupferrohr noch bei der Dicke von 0,005 cm im Stande, 15 Proc. von der Abnahme des *PM* aufzuheben.

5) Die Kupferröhre, zu einem Stäbchen zusammengerollt und neben das Drahtbündel gelegt, übte dagegen keinen Einfluss aus.

6) Dagegen hob sie, wenn um das Drahtbündel gelegt, selbst bei einer Schlitzbreite von 2 cm noch etwa 4 Proc. von der Abnahme des *PM* auf.

Die oben gestellte Frage ist also dahin beantwortet, dass auch die ungeschlossenen, in einem aufgeschlitzten Metallrohr bei Stromunterbrechung inducirten Ströme magnetisirend wirken, indem sie das rasche Verschwinden des temporären Momentes mässigen und damit die Abnahme des permanenten Momentes verringern. Diese ungeschlossenen Ströme sind ebenso wie die geschlossenen viel wirksamer bei Drahtbündeln und Stahlstäben als bei Eisenstäben, wo ihre Wirkung Null ist.

Es liess sich nun vermuthen, dass die in einer ungeschlossenen Inductionsspirale inducirten Ströme sich ebenso verhalten würden. Ich wickelte auf ein Glasrohr von 15 cm Länge etwa 200 Windungen umsponnenen Kupferdrahtes von 0,04 cm Dicke und schob dasselbe über das Drahtbündel in

Paraffin. Waren die Enden der Spirale metallisch verbunden, so nahm bei Stromunterbrechung *PM* nur verschwindend wenig ab. Die geschlossene Spirale übte also die gleiche Wirkung aus, wie die geschlossene Röhre. Isolirte ich dagegen die Spiralenenden in kleiner Entfernung voneinander, so wurde *PM* durch Stromunterbrechung noch um ebensoviel geschwächt, wie bei Abwesenheit der Spirale.

Eine geöffnete Spirale verhält sich also ganz anders, als eine aufgeschlitzte Röhre.

§ 6. Zusammenstellung der Hauptresultate.

1) Je schneller eine magnetisirende Kraft auf Null absinkt, desto kleiner fällt das permanente Moment aus, und zwar auch dann, wenn sowohl Inductionsströme in der Masse des Körpers, als auch ein alternirender Verlauf des Extrastromes vermieden werden.

2) Da also die Erscheinung nicht ausschliesslich secundären Ursachen zugeschrieben werden kann, so ist es gestattet, ihre Erklärung in dem Mechanismus der Magnetisirung selbst zu suchen, und diese Erklärung ergibt sich ganz ungezwungen, wenn man sich auf den Boden der Hypothese von drehbaren Molecularmagneten stellt. Somit erhöht auch die Erscheinung die Wahrscheinlichkeit dieser Hypothese.

3) Ein zu kleines permanentes Moment erhält man auch dann, wenn nur der erste Theil der Kraftabnahme rasch, und der letzte wieder sehr langsam erfolgt.[1])

4) Die Art der Unterbrechung des Stromes — ob zwischen Platinflächen oder zwischen Kupfer und Quecksilber — übt keinen Einfluss aus auf die Abhängigkeit, in welcher die Abnahme des permanenten Momentes durch Stromunterbrechung von der Intensität des Stromes steht. Auch die Grösse der Abnahme ist von der Art der Unterbrechung unabhängig bei Eisenstäben, während dagegen das permanente Moment von Stahlstäben und namentlich von Drahtbündeln bei Platinunterbrechung erheblich geringer ausfällt.

1) Folgerungen aus dieser Thatsache sollen erst in einer späteren Mittheilung gezogen werden.



5) Ist der Körper von einem geschlossenen Metallrohr oder einer geschlossenen Inductionsspirale umgeben, so wird der Unterschied der permanenten Momente nach langsamer Abnahme der magnetisirenden Kraft und nach rascher (Stromunterbrechung) kleiner, bei Drahtbündeln und Stahlstäben verschwindet er fast vollständig, bei Eisenstäben bleibt er noch von erheblicher Grösse. Aufgeschlitzte Metallröhren wirken bei jeder Breite des Schlitzes im gleichen Sinne, wie geschlossene, merklich und zum Theil sehr erheblich aber nur bei Stahlstäben und Drahtbündeln, gar nicht bei Eisenstäben. Eine geöffnete Inductionsspirale ist dagegen vollkommen wirkungslos.

Giessen, Math.-Phys. Cab. Juni 1891.

X. *Bemerkungen zu einem Versuch des Herrn von Bezold über die dielectrische Polarisation; von Th. Lohnstein.*[1])

Hr. v. Bezold[2]) hat einen Versuch beschrieben, durch welchen die — nach dem Tangentengesetz erfolgende — Brechung der electrischen Kraftlinien an der Grenze zweier Dielectrica (Paraffin und Luft) — nachgewiesen werden sollte. Die Anordnung, deren sich Hr. v. Bezold bediente, sollte annähernd den Fall verwirklichen, dass sich eine electrisirte leitende Kugel im Inneren des einen Dielectricum, einer unendlich ausgedehnten ebenen Platte, befindet. Die Vorstellung, von der er ausging, war die, dass in diesem Falle die Kraftlinien Gerade seien, die im ersten Dielectricum, welches die Kugel enthält, von deren Mittelpunkt ausgehen, im zweiten ein Strahlenbüschel darstellen, dessen einzelne Strahlen aus dem ersten durch das Brechungsgesetz erhalten werden und dessen Mittelpunkt um die Strecke $K/K'.d/2$ hinter der brechenden Ebene liegt, wo d die Dicke der Platte, K, K' die Dielectricitätsconstanten der beiden Medien sind. Es ist aber leicht einzusehen, dass diese Anschauung ungenau ist. Wäre sie nämlich richtig, so müsste man im Inneren der Platte durch den Potentialausdruck A_1/r_1, im anderen Dielectricum auf der der brechenden Ebene anliegenden Seite durch A_2/r_2 (A_1, A_2 Constante, r_1, r_2 die Entfernungen von jenen beiden Centren der Strahlenbüschel) den Bedingungen des Problems genügen können, was nicht möglich ist. Die Kraftlinien sind viel-

1) Die Anregung, mich mit diesem Thema zu beschäftigen, verdanke ich Hrn. Prof. Planck gelegentlich der von ihm im Anschluss an seine Vorlesungen im Wintersemester 1889/90 abgehaltenen Uebungen. Ich veröffentliche die damals erlangten Resultate nebst einigen Zusätzen jetzt, um vielleicht dadurch eine nochmalige experimentelle Behandlung des Gegenstandes zu veranlassen.

2) v. Bezold, Sitzungsber. der math. phys. Cl. d. k. bayer. Acad. d. Wiss. 1883. Wied. Ann. 21. p. 401. 1884.

mehr der Theorie zufolge in beiden Dielectricis krumme Linien. Es ist dies schon in dem einfachen Falle so, wo das Dielectricum, in dem sich die electrisirte Kugel befindet, einen nur auf einer Seite von einer Ebene begrenzten Halbraum darstellt. Dieser Fall lässt sich mit Hülfe ganz ähnlicher Entwickelungen, wie sie bei der Bestimmung der Electricitätsvertheilung auf zwei sich gegenseitig influenzirenden Kugeln anzustellen sind, z. B. durch Benutzung der Transformation durch reciproke radii vectores, vollständig erledigen. Specialisirt man das Resultat dieser Rechnungen für den Fall, in welchem die leitende Kugel in einen Punkt übergeht, so erhält man für die Potentiale φ_K und $\varphi_{K'}$ in den beiden Medien folgende, nachträglich leicht zu verificirende Ausdrücke[1]):

$$\varphi_K = \frac{E}{2K}\left(\frac{K+K'}{r} + \frac{K-K'}{r'}\right)$$

$$\varphi_{K'} = \frac{E}{r},$$

wo E die in dem Punkte concentrirte Electricitätsmenge, r und r' die Entfernungen des Punktes, auf den φ sich bezieht, von dem electrischen Punkte und seinem Spiegelbild in Bezug auf die brechende Ebene bedeuten. In diesem Fall sind also im zweiten Medium allerdings die Kraftlinien Gerade, deren Convergenzpunkt aber der Punkt E ist. (Der Einfachheit halber soll der Punkt durch die in ihm enthaltene Electricitätsmenge bezeichnet werden.) — Den von Hrn. v. Bezold experimentell geprüften Fall können wir annähernd ersetzen dadurch, dass wir uns in einer unendlich ausgedehnten electrischen Platte einen electrischen Punkt denken. Auch dies Problem lässt noch eine relativ einfache, allerdings nicht mehr durch einen endlichen Ausdruck darstellbare Lösung zu; beschränken wir uns auf den der Anordnung des Hrn. v. Bezold entsprechenden Fall, dass jener Punkt von beiden Grenzebenen gleich weit ent-

1) Nachträglich fand ich obiges Resultat schon in Mascart's Électricité statique; man kann übrigens, von ihm ausgehend, das erstere Problem, ähnlich wie Kirchhoff das Poisson'sche Zweikugelproblem, behandeln.



fernt ist, so kann man das Resultat in besonders übersichtlicher Weise aussprechen. Auf der Plattennormale, welche den electrischen Punkt enthält, nehme man in Abständen, die untereinander und der Dicke der Platte gleich sind, eine unendliche Menge von Punkten an, deren einer E selbst ist; man erhält dann das Potential im Inneren der Platte, wenn man sich in E die Electricitätsmenge $E.(K'/K)$, in dem $n$ten Punkte auf der einen und der anderen Seite der Platte die Electricitätsmenge:

$$E\frac{K'}{K}\left(\frac{K-K'}{K+K'}\right)^n$$

concentrirt denkt; dagegen das Potential in einem der beiden Aussenräume, wenn man in den Punkt E die Electricitätsmenge:

$$E\frac{2K'}{K+K'},$$

in den $n$ten Punkt des anderen Aussenraumes die Electricitätsmenge:

$$E\frac{2K'}{K+K'}\left(\frac{K-K'}{K+K'}\right)$$

legt. Setzt man $\mu = (K-K')/(K+K')$, so findet man, dass die Tangenten der Kraftlinien, welche durch einen der brechenden Ebene und jener Normalen unendlich benachbarten Punkt gehen, letztere in einem Punkte schneiden, dessen Entfernung hinter der brechenden Ebene:

$$= \frac{d}{2}\,\frac{1+\frac{\mu}{3^2}+\frac{\mu^2}{5^2}+\cdots}{1+\frac{\mu}{3^3}+\frac{\mu^2}{5^3}+\cdots}$$

ist. Dieser Schnittpunkt liegt also in allen Fällen äusserst nahe dem Punkte E. — Dagegen schneidet die Tangente einer Kraftlinie, in einem unendlich fernen Punkte gezogen, die Normale in einem Punkte, der um die Strecke:

$$\frac{d}{2}\,\frac{1+3\mu+5\mu^2+\cdots}{1+\mu+\mu^2+\cdots} = \frac{d}{2}\,\frac{1+\mu}{1-\mu} = \frac{d}{2}\,\frac{K}{K'}$$

hinter der brechenden Ebene liegt. Man kann dieses Resultat geometrisch deuten, indem der Punkt, von dem für unendlich ferne Punkte die Wirkung hiernach ausgeht, der Schwerpunkt der Massenpunkte ist, durch deren Potential in diesem Falle das electrische Potential dargestellt wird. —

Ferner kann man beweisen, dass der entsprechende Schnittpunkt für endliche Punkte zwischen jenen beiden liegt. — Wahrscheinlich hat Hr. v. Bezold die Wirkung in solchen Punkten untersucht, für welche die für unendlich entfernte geltende Formel nahezu angewandt werden könnte; wie wir eben gesehen haben, *ist für diese das Resultat der strengen Theorie identisch mit dem aus v. Bezold's Vorstellung folgenden.* — In jedem Falle wäre es wünschenswerth, mit Rücksicht auf die vorstehenden Erörterungen den lehrreichen Versuch des Hrn. v. Bezold zu wiederholen.

Berlin, Juni 1891.

XI. *Einige Berichtigungen zu den von mir mitgetheilten Werthen der Elasticitätsconstanten verschiedener Krystalle und dichter Mineralien; von W. Voigt.*

Die von mir in einer Reihe von Abhandlungen in diesen Annalen publicirten Werthe der Elasticitätsconstanten von Krystallen sind aus den direct beobachteten Grössen theilweise durch längere Rechnungen bestimmt, und es war daher die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass einige der mitgetheilten Zahlen durch Rechenfehler entstellt wären.

Um so erfreulicher war es mir daher, dass Hr. Dr. Sella in Rom bei Gelegenheit der Berichterstattung über die Resultate meiner Untersuchungen diese Rechnungen im wesentlichen wiederholt hat. Hierbei haben sich wirkliche Fehler in den von mir angegebenen Elasticitätsmoduln s_{hk} und Elasticitätsconstanten c_{hk} nicht gefunden. Allerdings findet Hr. Dr. Sella in den letzten Stellen der c_{hk} mitunter kleine Abweichungen, aber diese erklären sich, da diese Grössen an sich viel ungenauer durch die Beobachtungen bestimmt werden, als die s_{hk}, vollständig durch die Wirkung der längeren logarithmischen Zwischenrechnungen. Dabei mögen einige der von Hrn. Dr. Sella erhaltenen Werthe um eine Kleinigkeit genauer sein, als die von mir gegebenen, da ich mit den sehr bequemen, aber bezüglich der Interpolation nicht ganz streng richtigen vierstelligen Logarithmentafeln zu rechnen pflege, welche Hr. Quincke herausgegeben hat.[1] Jedenfalls halte ich nach der Sella'schen Controle die mitgetheilten Constantenwerthe als innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler für richtig erwiesen.

Ein wirkliches Versehen ist durch diese Controle aufgedeckt worden. Dasselbe ist in der vorletzten Formel auf Seite 659 des 35. Bandes enthalten, welche den allgemeinen

1) Verlag von G. Köster in Heidelberg, 1879.

Drillungscoëfficienten eines Kreiscylinders von Sylvin angibt; hier ist bei dem zweiten Coëfficienten 192,8 der Factor 2 vergessen, sodass der Werth 385,6 heissen muss. Dieser Fehler ist aber ohne alle Folge geblieben, denn die Formel ist nicht wieder benutzt. Bezüglich dieser, wie ähnlicher Formeln, welche im wesentlichen bestimmt sind, den Verlauf eines der elastischen Coëfficienten, etwa durch Construction einer Curve, zu veranschaulichen, bemerke ich, dass ich sie der Regel nach mit abgerundeten Zahlwerthen berechnet habe; ihre Constanten besitzen also im allgemeinen eine geringere Genauigkeit, als die s_{hk} selbst.

Endlich erwähne ich noch, dass Hr. Dr. Sella für die wahrscheinlichen Fehler einiger der Elasticitätsmoduln s_{hk} etwas andere Werthe erhalten hat, als ich; da diese Zahlen aber nur geringe Bedeutung besitzen, so will ich die bezüglichen Correcturen nicht mittheilen.

Während somit für diese Untersuchungen regelmässiger Krystalle die Prüfung ein befriedigendes Resultat ergeben hat, sind leider in den von mir für einige Mineralien mitgetheilten Zahlen[1]) zwei hässliche Fehler stehen geblieben, die mir um so unbegreiflicher sind, als die Berechnungen, die zu jenen führen, die denkbar einfachsten sind. Ich bemerkte dieselben vor kurzer Zeit und habe durch eine freundliche Mittheilung von Hrn. Peerenboom in Aachen den Beweis erhalten, dass sie auch anderwärts aufgefallen sind. Sie betreffen die eine der beiden Elasticitätsconstanten, b, für Feuerstein und Opal, während die andere, aus denselben Zahlen berechnete, a, in beiden Fällen richtig ist.

Es muss nämlich stehen für Feuerstein:

$$b = 660\,000 \text{ an Stelle von } b = 523\,000,$$

für Opal:

$$b = 251\,000 \text{ an Stelle von } b = 272\,000.$$

Demgemäss tritt für das Verhältniss a/b für Feuerstein 11,7 an Stelle von 14,7, für Opal 15,6 an Stelle von 14,4. Diese Werthe schliessen den theoretischen 13,7 für quasi-isotropen Quarz ziemlich genau in die Mitte zwischen sich, weichen

1) P. Drude u. W. Voigt, Wied. Ann. 42. p. 537. 1891.



aber von diesem und voneinander viel mehr ab, als die früher gegebenen.

Dass trotzdem ihre Beweiskraft keine erheblich geringere ist, erkennt man, wenn man in Betracht zieht, dass das Verhältniss a/b der Elasticitätsconstanten sich ungleich ungenauer bestimmt, als das Verhältniss E/T des Dehnungswiderstandes zum Drillungswiderstande. Hierfür sind die früher angegebenen Werthe richtig, und zwar ist für Feuerstein $E/T = 2{,}158$, für Opal $E/T = 2{,}120$, für quasi-isotropen Quarz $E/T = 2{,}136$. Die Uebereinstimmung ist also im Hinblick darauf, dass Feuerstein nicht chemisch reine Kieselsäure ist und dass von dem Opal nur sehr kleine Stäbchen zur Beobachtung benutzt werden konnten, gewiss noch als sehr befriedigend zu bezeichnen.

Bemerkung. Ich benutze die Gelegenheit, um darauf hinzuweisen, dass in meiner Arbeit „Zur Theorie des Lichtes", Bd. **43**, p. 411, Z. 12 v. o. fälschlich „festen" steht, statt „festen incompressibeln"; Hr. P. Volkmann in Königsberg hat mich hierauf freundlichst aufmerksam gemacht.

Göttingen, Juni 1891.

XII. *Ausdehnung des Wassers;* *von W. Marek.*

Mit Rücksicht auf die besondere Wichtigkeit, welche der sehr genauen Kenntniss der Ausdehnung des Wassers für die Arbeiten der k. k. Normal-Aichungscommission in Wien zukommt, wurden die früheren Bestimmungen des Verfassers[1]) von der obengenannten Behörde wieder aufgenommen und mit Zuhülfenahme eines fehlerfreien Bergkrystallkilogrammes unter Berücksichtigung aller seither gemachten Erfahrungen einem gedeihlichen Abschluss entgegengeführt und scharf reducirt.

Die Beobachtungen (1889—1890) besorgte Hr. k. k. Aichmeister F. Maly, die Rechnungen mit ihm gemeinsam Hr. k. k. Aichmeister L. Petersburg.

Mit Zustimmung der Direction wird anschliessend das Schlussresultat mitgetheilt; die Mittheilung der Details wird seinerzeit Gegenstand einer besonderen Veröffentlichung werden, woselbst auch die Vergleichung des umstehenden Ergebnisses mit den Resultaten anderer Autoren Platz finden soll.

Die Temperaturscala der vorliegenden Tafeln ist die internationale Wasserstoffthermometerscala.[2]) Die Ausdehnung des Bergkrystalls in dieser Temperaturscala ist nach der trefflichen Untersuchung Dr. Benoit's[3]) angenommen
zu $t(7161,4 + 8,01\,t) \times 10^{-9}$ parallel zur Axe
und $t(13254,6 + 11,63\,t) \times 10^{-9}$ senkrecht zur Axe.

Die Relation anderer Temperaturscalen zu der genannten findet man u. a. in einer früheren Notiz des Verfassers [4]).

Die Compressibilität des Wassers ist bei allen genauen Arbeiten zu berücksichtigen.[5])

1) W. Marek, Travaux et Mémoires du Bureau international des poids et mesures. **8.** partie D. 1884.

2) Conférence générale des Poids et Mesures 1889. Rapport sur la Construction des nouveaux prototypes métriques etc. Paris 1889. p. 122 et suiv.

3) Benoit, Travaux et Mémoires du Bureau int. des poids et mesures. **6.** p. 190. 1888.

4) W. Marek, Zeitschr. f. Instrumentenkunde. **10.** p. 283. 1890.

5) Vgl. Carl's Rep. **16.** p. 593. 1880.

Dichte D'_τ des lufthaltigen Wassers bei τ^0 C. unter dem Drucke von 760 mm Quecksilbersäule bezogen auf luftfreies Wasser im Max. seiner Dichte unter dem vorgenannten Drucke.

τ^0 C.	Zehntelgrade										
	0		1	2	3	4	5	6	7	8	9
−0	0,999	8742	8678	8613	8547	8478	8408	8336	8263	8188	8111
+0		8742	8804	8864	8922	8979	9035	9088	9140	9191	9240
1		9287	9332	9376	9419	9460	9499	9536	9572	9607	9640
2		9671	9701	9729	9755	9780	9803	9825	9846	9864	9881
3		9897	9911	9923	9934	9944	9952	9958	9963	9966	9968
4		9968	9966	9964	9959	9953	9946	9937	9927	9915	9901
5		9886	9870	9852	9833	9812	9790	9766	9740	9714	9685
6		9656	9624	9592	9558	9522	9485	9446	9407	9365	9322
7		9278	9232	9185	9137	9087	9035	8982	8928	8873	8815
8		8758	8697	8636	8573	8509	8443	8376	8308	8238	8167
9		8095	8021	7946	7869	7791	7712	7631	7549	7466	7381
10		7295	7208	7119	7029	6937	6844	6750	6654	6558	6459
11		6360	6259	6157	6053	5949	5842	5735	5626	5516	5405
12		5292	5178	5063	4947	4829	4710	4590	4468	4345	4221
13		4096	3969	3841	3712	3581	3450	3317	3182	3047	2910
14		2772	2633	2493	2351	2208	2064	1919	1772	1624	1475
15	0,999	1325	1174	1021	0867	0712	0556	0399	0240	0080	9919
16	0,998	9757	9594	9429	9264	9097	8929	8760	8589	8418	8245
17		8071	7896	7720	7543	7365	7185	7004	6823	6640	6456
18		6270	6084	5897	5708	5518	5328	5136	4943	4749	4553
19		4357	4160	3961	3762	3561	3359	3157	2953	2748	2542
20		2335	4126	1917	1707	1496	1283	1070	0855	0640	0423
21	0,998	0205	9987	9767	9546	9325	9102	8878	8653	8427	8200
22	0,997	7972	7744	7514	7283	7051	6818	6584	6349	6114	5877
23		5639	5400	5160	4920	4678	4435	4191	3947	3701	3455
24		3207	2959	2709	2459	2208	1956	1702	1448	1193	0937
25	0,997	0681	0423	0164	9904	9644	9382	9120	8857	8592	8327
26	0,996	8061	7794	7527	7258	6988	6718	6447	6175	5901	5628
27		5353	5077	4801	4523	4245	3966	3686	3405	3124	2841
28	0,996	2558	2274	1989	1703	1416	1129	0840	0551	0261	9971
29	0,995	9679	9387	9094	8800	8505	8209	7913	7616	7318	7019
30		6720	6419	6118	5816	5514	5210	4906	4601	4296	3989
31	0,995	3682	3374	3066	2756	2446	2135	1823	1511	1198	0884

Unterschied der Dichte D'_τ des lufthaltigen und der Dichte D_τ des luftfreien Wassers.

τ^0	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$10^7\,(D'_\tau - D_\tau)$	−25	27	29	31	32	33	33	34	34	33	32

τ^0	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20—32
$10^7\,(D'_\tau - D_\tau)$	−31	29	27	25	22	19	16	12	8	4 unmerklich

XIII. *Ueber eine Consequenz der Poisson-Mossotti'-schen Theorie; von Gottlieb Adler.*

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wiss. in Wien. Math.-naturw. Cl.; Bd. 99. Abth. IIa. Dec. 1890; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Poisson's Theorie der magnetischen Induction ergibt die Magnetisirungszahl k als in sehr einfacher Weise abhängig von dem Verhältnisse g des von den Molecülen magnetischer Substanz wirklich eingenommenen Raumes e zum Gesammtvolumen v.

Es ist nämlich [1]):

(1) $$k = \frac{3g}{4\pi(1-g)},$$

wo (I) $$g = \frac{e}{v} \text{ ist.}$$

Dieselbe Gleichung (1) gilt, wie Mossotti gezeigt hat, unter gleicher Bedeutung der Grössen e, v und g, auch für die dielectrische Polarisation, nur muss dann unter $k = (K-1)/4\pi$ verstanden werden, wo K die Dielectricitätsconstante der Substanz bezeichnet.

Da sich für das Eisen das Verhältniss $g = 134/135$ herausstellte, die Raumerfüllung durch die Molecüle als eine so vollständige sich ergab, wie sie unter Voraussetzung gleich grosser, kugelförmiger Molecüle gar nicht erreichbar ist, sah sich Betti [2]) veranlasst, die Poisson'sche Grundannahme in etwas zu modificiren und er wurde hierdurch für k zum Ausdrucke geführt:

(2) $$k = \frac{3g}{4\pi(1-3g)},$$

aus welchem für Eisen speciell $g = 134/403$ sich ergab; damit kam die eben erwähnte, von Maxwell [3]) zuerst hervorgehobene Schwierigkeit in Wegfall.

---

1) S. G. Wiedemann, Lehrb. d. Electr. 2. p. 18. Maxwell, Lehrb. d. Electr. 2. § 430.

2) Betti, Lehrb. d. Potentialtheorie. p. 377 und 378.

3) S. Maxwell, Lehrb. der Electr. u. Magn. 2. § 430. S. auch Mascart u. Joubert, Lehrb. der Electr. p. 147.

Für die Beschreibung der Erscheinungen der magnetischen, beziehungsweise dielectrischen Polarisation ist es, da diese auf die Grösse k selbst sich aufbaut, ganz irrelevant, ob man k durch die Ausdrücke (1), resp. (2) definirt ansieht, oder schlechtweg als empirische Constante auffasst; wohl aber ist eine Entscheidung hierüber insofern von Interesse, als Formel (1) von einigen Autoren zum Ausgangspunkt für die Bestimmung der Grösse der Molecüle aus g gemacht wurde.

Es ist nun vielleicht bemerkenswerth, dass, sowie man k als durch die Gleichung (1), bezw. (2) definirte Function von g auffasst, damit gleichzeitig über eine zweite durch Helmholtz[1]) und Kirchhoff[2]) eingeführte und zur Beschreibung der an magnetisch oder dielectrisch polarisirten Körpern auftretenden Druckkräfte verwendete Constante:

$$k' = \frac{\partial k}{\partial \log v}$$

verfügt wird.

Es ist nämlich:

$$k' = \frac{\partial k}{\partial \log v} = \frac{\partial k}{\partial g}\frac{\partial g}{\partial \log v} = -g\frac{\partial k}{\partial g},$$

wie sich mit Leichtigkeit aus (I) ergibt.

Unter Zugrundelegung der Poisson'schen Formel (1) ergibt sich also:

$$(3) \qquad k' = \frac{\partial k}{\partial \log v} = -k\left(1 + \frac{4\pi k}{3}\right)$$

hingegen unter Zugrundelegung der Betti'schen Formel (2):

$$(4) \qquad k' = \frac{\partial k}{\partial \log x} = -k\,(1 + 4\pi k).$$

Beide Formeln (3) und (4) ergeben für die Magnetisirungszahl k, beziehungsweise die Dielectricitätsconstante $K = 1 + 4\pi k$, eine Abnahme derselben bei gleichmässiger Volumenzunahme.

Beide ergeben für sehr schwach magnetisch, respective dielectrisch polarisirbare Substanzen, bis auf Glieder höherer Ordnung:

$$(5) \qquad k' = \frac{\partial k}{\partial \log v} = -k;$$

1) S. Helmholtz, Wied. Ann. **13.** p. 397. 1881.

2) S. Kirchhoff, Wied. Ann. **24.** p. 55. 1885.

sonst aber k' als quadratische Function von k, also in der Grössenordnung übereinstimmend.

An der Hand experimenteller Ergebnisse über die Abhängigkeit des k von der Volumenzunahme ist also eine Entscheidung darüber möglich, ob und in wie weit Poisson's, bezw. Betti's Formel mit den Thatsachen in Einklang steht.

Directe Versuchsergebnisse nach dieser Richtung liegen nur rücksichtlich der Gase vor.

Die durch Boltzmann[1]) für dieselben geführten Messungen haben zunächst ergeben, dass ihre Dielectricitätsconstante mit dem Druck in linearer Weise zunimmt. Macht man mit Boltzmann die weitere Annahme, „dass die Proportionalität des Zuwachses der Dielectricitätsconstante mit dem Druckzuwachse bis zur absoluten Evacuirung gültig sei", dann lassen seine Versuchsergebnisse in die zwei von ihm aufgestellten Formeln sich fassen, von denen die erste die Dielectricitätsconstante für den Normaldruck einer Atmosphäre:

$$K_1 = 1 + \lambda \tag{6$_a$}$$

ergibt, während die andere ihre Abhängigkeit vom Drucke p durch:

$$K = (1 + \lambda p) \tag{6}$$

feststellt.

Aus (6) folgt:

$$\frac{\partial K}{\partial \log p} = \lambda p = K - 1 = 4\pi k.$$

Nun ist aber für ein Gas $pv = \text{const.}$, und dementsprechend $d \log p = - d \log v$, daher:

$$-\frac{\partial K}{\partial \log p} = \frac{\partial K}{\partial \log v} = 4\pi k' = -4\pi k,$$

woraus sich also in Uebereinstimmung mit der aus Poisson's und Betti's Formeln (1) und (2) gefolgerten Formel (5): $k' = -k$ ergibt.[2])

Für andere Substanzen als Gase liegen directe Ver-

---

1) S. Boltzmann, Wien. Ber. 69. 2. p. 800 und 801. 1874.

2) Die gleiche Abhängigkeit vom Druck scheint für die Magnetisirungszahl der Gase durch die Versuche Quincke's (Wied. Ann. 34. p. 405 u. 431. 1888) erwiesen zu sein.

suchsresultate über die Aenderung des k mit Volumenänderung nicht vor.

Es ist jedoch nach der von Helmholtz und Kirchhoff gegebenen Theorie der Formveränderung magnetisch oder dielectrisch polarisirter Körper die Grösse von k' mit k gemeinsam entscheidend für die Volumenänderung, die diese Körper im electrischen, bezw. magnetischen Felde erfahren.

Versuche, welche Quincke[1]) an Flüssigkeiten im electrischen Felde angestellt hat, haben ergeben, dass Substanzen nahezu gleicher Dielectricitätsconstante in Bezug auf die resultirende Volumenänderung ein total verschiedenes Verhalten[2]) zeigen. Es scheint dies dafür zu sprechen, dass wenigstens hier k' eine selbstständige, für die einzelnen Substanzen charakteristische Constante ist. Für diese Substanzen scheint also Poisson's Formel (1), resp. Betti's (2), welche k' in ganz bestimmter, durch Formeln (3) und (4) festgelegter Weise an k binden, mit der Erfahrung im Widerspruche zu stehen, k scheint für diese Substanzen als lediglich empirische Constante aufzufassen zu sein.

Aus der hier geführten Betrachtung folgt weiterhin, dass die von mehreren Autoren vorgenommene Verwendung der Poisson'schen Formel (1) zur Bestimmung des von den Molecülen wirklich eingenommenen Bruchtheils g des Volumens und damit zur Berechnung ihrer Grösse nur für die Gase statthaft ist, für andere Substanzen aber der Strenge entbehrt.

1) Quincke, Wied. Ann. **10.** p. 523 ff. 1880.

2) Es ergab sich für Terpentinöl, dessen $K = 2{,}412$ ist $\Delta v/v \,.\, 10^6 = 1{,}7$, für Steinöl, dessen $K = 2{,}124$, $\Delta v/v \,.\, 10^6 = 19{,}23$, für Rüböl, dessen $K = 2{,}442$ $\Delta v/v = -18{,}24 \,.\, 10^{-6}$, also eine Volumenabnahme.

Nekrolog.

Am 23. Juni 1891 verschied zu Göttingen

Wilhelm Eduard Weber

geboren zu Wittenberg am 24. October 1804.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1891. ANNALEN № 10.

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLIV.

I. *Ueber die Wärmeleitung der Gase; von A. Winkelmann.*

Durch die im Jahre 1888 von Hrn. A. Schleiermacher[1]) über die Wärmeleitung veröffentlichte Untersuchung, die sich auf die Gase Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bezieht und welche sowohl die absoluten Werthe der Wärmeleitung, als auch die Aenderung dieser Werthe mit der Temperatur bestimmt, ist die Unsicherheit über die wahre Grösse dieser physikalischen Constanten gewachsen; denn die Ergebnisse des Hrn. Schleiermacher liegen ausserhalb des Rahmens, in dem sich die früher erhaltenen Werthe bewegten.

Die absoluten Werthe der Wärmeleitung für Luft sind nach Schleiermacher und mir $0,0_4562$, resp. $0,0_4518$[2]) für die Temperatur 0°, bezogen auf g, cm, sec. als Einheiten; die Differenz beträgt also rund 8 Proc. Da, wie auch Schleiermacher bemerkt, die Messungen über die Wärmeleitung der Gase mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft sind, so wird eine Differenz von wenigen Procenten, wenn die Wärmeleitung von verschiedenen Beobachtern auf ganz verschiedenen Wegen ermittelt wird, nicht auffallend erscheinen.

Beträchtlich grösser ist der Unterschied der beiderseits gefundenen Temperaturcoëfficienten. Während ich früher

1) Schleiermacher, Wied. Ann. **34.** p. 623. 1888.

2) Winkelmann, Pogg. Ann. **156.** p. 518. **1875.** Der direct von mir beobachtete Werth ist $0,0_4525$, der sich auf etwa 7,5° bezieht; reducirt man diesen Werth mit Hülfe des später von mir bestimmten Temperaturcoëfficienten auf 0°, so findet man $0,0_4518$.

hierfür 0,00208[1]), resp. 0,00206[2]) ermittelt hatte, haben die Beobachtungen Schleiermachers 0,00281 geliefert. Dieser letztere Unterschied hat mich veranlasst, die Untersuchung über die Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung nochmals aufzunehmen und zwar nach einer Methode, welche vor der von mir früher angewandten einen nicht unerheblichen Vortheil gewährt. Unmittelbar nach diesen Versuchen habe ich dann auch die absoluten Werthe der Wärmeleitung für die Gase Luft, Wasserstoff und Kohlensäure mit neuen Apparaten bestimmt und hierbei zwei Momente berücksichtigt, die in meiner ersten Bestimmung vom Jahre 1875 nicht beachtet sind, wodurch sich die Zuverlässigkeit der neuen Bestimmung erhöht.

In der folgenden Arbeit sind zunächst zwei vorbereitende Untersuchungen ausgeführt; dann ist im I. Theil die Bestimmung der Temperaturcoëfficienten, im II. Theil die der absoluten Werthe der Wärmeleitung dargestellt. Die Arbeit gliedert sich daher in nachstehender Weise.

1) Winkelmann, Wied. Ann. 19. p. 669 u. 678. 1883.

2) Winkelmann, Wied. Ann. 29. p. 101. 1886.

§ 1. Einfluss des Druckes.

Es wurden zunächst mit zwei Glasapparaten, deren Dimensionen in § 3 angegeben sind, einige Versuche ausgeführt, um den Einfluss des Druckes auf die Wärmeleitung möglichst genau zu bestimmen, resp. das Druckintervall zu ermitteln, innerhalb dessen die Wärmeleitung unabhängig von dem Drucke, unter dem das Gas steht, sich ergibt. Gleichzeitig sollten diese Versuche eine Einsicht in die Genauigkeit gewähren, welche erreichbar war. Die Apparate wurden in eine Mischung von Eis und Wasser getaucht, um die Zeit zu ermitteln, die für die Abkühlung von Grad zu Grad verstreicht. Diese Zeitbestimmungen wurden mit Hülfe eines electrischen Registrirapparates ausgeführt, der Zehntelsecunden abzulesen gestattete. Die Beobachtung erstreckte sich auf das Temperaturintervall von 18 bis 8°.

Apparat 5. Luft.

Temp.	Druck 50mm Zeit in Sec.		Druck 105 mm Zeit in Sec.			Dr. 250 mm Zeit in Sec.		Druck 500 mm Zeit in Sec.		
18°	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
17	15,4	15,5	15,4	15,7	15,5	15,5	15,5	14,2	14,2	14,2
16	32,0	32,0	32,0	32,2	32,0	32,0	32,0	29,9	29,7	29,8
15	49,5	49,5	49,4	49,5	49,6	49,7	49,9	46,1	46,4	46,1
14	68,3	68,3	68,7	68,7	68,7	68,5	68,4	63,9	63,9	63,9
13	88,8	88,7	88,7	88,9	88,9	88,9	88,9	83,3	83,2	83,3
12	110,8	110,8	110,9	111,0	111,1	110,9	110,9	104,4	104,2	104,3
11	134,2	134,3	134,6	134,6	134,7	134,7	134,8	127,0	127,0	127,0
10	160,3	160,5	160,8	160,8	160,9	161,1	161,3	152,5	152,7	152,4
9	190,0	190,3	190,3	190,4	190,7	190,8	190,8	181,4	181,4	181,3
8	222,3	222,2	222,9	222,7	223,2	223,5	223,3	213,2	213,3	213,2
Summe	1071,6	1072,1	1073,7	1074,5	1075,1	1075,6	1075,8	1015,9	1016,0	1015,6
Mittel	1071,8		1074,4			1075,7		1015,8		

Die vorstehenden Werthe zeigen für 50, 105 und 250 mm Druck nur sehr geringe Unterschiede; die Differenz des kleinsten Werthes 1071,8 bei 50 mm und des grössten 1075,7 bei 250 mm beträgt nur 0,38 Proc. Bei dem Druck von 500 mm beweist der Werth 1015,8, dass schon Strömungen die Abkühlungsgeschwindigkeit vergrössert haben. Die Differenzen bei den kleineren Drucken sind aber jedenfalls nicht durch Strömungen veranlasst; denn dann müsste mit wach-

sendem Druck die Summe der Zeiten kleiner werden, während thatsächlich das Umgekehrte der Fall ist. Aus der Vergleichung der Beobachtungen ergibt sich ferner, dass es unwahrscheinlich ist, dass die Differenzen durch Beobachtungsfehler allein bedingt werden. Da auch ein zweiter Apparat einen ganz ähnlichen Gang in den Abkühlungsgeschwindigkeiten zeigte, konnte man nicht mehr zweifeln, dass eine constante Ursache diese Differenzen veranlasst hatte; sie liegt in Folgendem: wenn der Druck in dem Apparat vermehrt wird, wird das Gefäss des Thermometers verkleinert und dadurch bei constanter Temperatur der Quecksilberfaden in die Höhe getrieben. Die Beobachtung ergab bei der Untersuchung in Eis folgende Stellungen:

Druck	Temperaturangabe des Thermometers
10 mm	−0,112
750 „	0,000

Daraus berechnen sich unter der Voraussetzung, dass die Volumenänderung der Druckänderung proportional ist, folgende Eispunkte:

Druck	50	105	250 mm
Eispunkt	−0,103	−0,098	−0,076.

Berechnet man mit diesen Werthen nach Gl. (2) § 3 die Beobachtungen, so findet man für die Abkühlungsgeschwindigkeit:

Druck	$v \,.\, \log e$ ohne Berücksichtigung der	mit Verschiebung des Eispunktes
50 mm	0,001 577	0,001 577
105 „	1 573	1 574
250 „	1 571	1 575

Während die Werthe der ersten Verticalreihe für $v \log e$ abnehmen und im Maximum eine Differenz von 0,38 Proc. zeigen, findet man bei Berücksichtigung der Veränderung des Eispunktes Werthe, welche diese gleichmässige Abnahme nicht mehr zeigen, und deren Maximaldifferenz auf etwa 0,19 Proc. zurückgegangen ist.

Bei einem zweiten Apparat (6) mit kleinerem Abstande wurden folgende Werthe erhalten:

Druck	Summe der Zeiten	Apparat zeigt in Eis	$v \log e$ ohne Berücksichtigung der Verschiebung des Eispunktes	$v \log e$ mit Berücksichtigung der Verschiebung des Eispunktes
50 mm	618,1	+ 0,84	0,002 519	0,002 519
105 „	617,9	+ 0,85	2 520	2 522
250 „	619,8	+ 0,88	2 512	2 520
500 „	621,8	+ 0,93	2 507	2 524

Auch hier zeigt sich deutlich, dass, wenn man den Einfluss des Druckes auf die Veränderung des Eispunktes in Rechnung zieht, die Werthe der Abkühlungsgeschwindigkeiten eine vorzügliche Uebereinstimmung zeigen, und dass die scheinbare Abnahme der Abkühlungsgeschwindigkeit mit wachsendem Drucke (vergl. die vorletzte Verticalreihe) durch diese Verschiebung des Eispunktes bewirkt wird.

Geht man zu sehr kleinen Drucken über, so treten bemerkbare Differenzen auf, die für die verschiedenen Apparate verschieden sind. Bei einem Druck von 2 mm wird bei dem Apparat 5 die Summe der Zeiten 1080,3, d. h. eine Differenz von 0,8 Proc.; bei dem kleineren Apparat 6 wird die Summe der Zeiten für denselben Druck 643,7, d. h. eine Differenz von 4 Proc. — Jedenfalls ist durch die vorliegenden Beobachtungen gezeigt, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit innerhalb weiter Druckgrenzen für beide Apparate constant ist, ein Resultat, das zwar zu erwarten war, dessen Constatirung aber doch nicht überflüssig erschien, besonders mit Rücksicht auf die Schärfe der Bestimmung, welche hier erreicht wurde.

§ 2. Einfluss der Tiefe des Eintauchens.

Es ist für die Untersuchung von Bedeutung, ob und wie stark sich der Umstand geltend macht, dass man den Apparat tiefer und tiefer in den Raum eintaucht, welcher die Temperatur der Hülle während des Versuches bestimmt. Besonders bei der Untersuchung in siedendem Wasser, wo eventuell der herausragende Stiel eine bedeutende Länge besitzt, ist die genaue Kentniss eines eventuell vorhandenen Einflusses unerlässlich. Zu diesem Zwecke wurde ein hohes Siedegefäss (39 cm Höhe) benutzt, in welches der Apparat eingesetzt werden konnte. In dem oberen Deckel hatte das Gefäss drei Oeffnungen: die eine diente zur Aufnahme eines

feinen Thermometers, das von 69 bis 101° reichte, in 0,1 getheilt war und mit einem Fernrohr abgelesen wurde, die zweite Oeffnung besass ein Metallrohr, welches den Deckel nur eben durchsetzte und den Abzug des entwickelten Dampfes vermittelte, die dritte Oeffnung nahm den Apparat auf. Das Thermometer wurde jedesmal so tief eingesetzt, dass das Gefäss desselben gerade die untere Hülle des Apparates berührte.

Die unmittelbaren Beobachtungen, die sich auf Apparat 6 mit einer Füllung von Luft unter dem Drucke von 50 mm beziehen, waren folgende.

Nr.	Summe der Zeiten für d. Beobachtung von 120 bis 108° am Apparat		Angabe des Thermometers in siedendem Wasser		Tiefe, bis zu welcher der Apparat eingetaucht war		$v \,.\, \log e$
					in cm	in Graden	
1	545,1 545,8 546,5	Mittel 545,8	100,08 100,07 100,09	Mittel 100,08	11,5	bis + 5°	0,003 762
2	559,6 559,7 557,9	559,1	100,20 100,23 100,20	100,21	18,5	+ 40	0,003 760
3	571,7 570,0 571,6	571,1	100,26 100,26 100,30	100,27	23,5	+ 65	0,003 761

Da das Thermometer ebenso wie der Apparat bei den obigen Versuchen verschieden tief eintauchte, so muss in jedem Falle die Correction für die Siedetemperatur besonders bestimmt werden; es wurden deshalb Thermometer und Apparat ebenso tief wie bei den Versuchen in siedende Dämpfe eingetaucht und die Siedepunktsbestimmung ausgeführt. Die Resultate waren folgende.

Der Apparat zeigt beim Versuche	Das Thermometer zeigt beim Versuche
1) zu niedrig um 1,23°	1) zu hoch um 0,10°
2) „ „ „ 0,92	2) „ „ „ 0,17
3) „ „ „ 0,58	3) „ „ „ 0,24.

Hieraus folgt, dass, wenn der Apparat 120° zeigt, die Temperaturdifferenz zwischen dem Apparat und der Hülle ist

bei 1) 21,25° 2) 20,88 3) 20,55

Die Temperatur des Bades ist bei 1) 99,98 2) 100,04 3) 100,03.

Aus diesen Werthen ist $v . \log e$ nach Gl. (2) § 3 berechnet und in der letzten Verticalreihe angegeben. Man sieht, dass diese Werthe weniger als 0,1 Proc. Differenz zeigen, obschon die unmittelbar beobachteten Zeitensummen Unterschiede bis zu 5 Proc. aufweisen. In dem Ergebniss liegt also der Beweis, dass ein mehr oder weniger tiefes Eintauchen in siedendes Wasser keinen Einfluss auf die Abkühlungsgeschwindigkeit ausübt, wenn alle Umstände in Betracht gezogen werden.

I. Theil.

Bestimmung der Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung.

§ 3. Methode der Untersuchung.

Die Untersuchung ist mit Hülfe von Thermometern ausgeführt, die von einer Glashülle umgeben waren; die letztere hatte ein angeschmolzenes Glasrohr, sodass der Zwischenraum von Thermometer und Hülle mit verschiedenen Gasen gefüllt werden konnte; war die Füllung unter dem verlangten Drucke geschehen, so wurde das Rohr und damit der Apparat von der Quecksilberpumpe abgeschmolzen. In einer früheren Arbeit[1]) habe ich Versuche beschrieben, die in doppelter Art ausgeführt waren. Einmal wurde mit demselben Apparat die Abkühlungsgeschwindigkeit für zwei Temperaturen τ und T, wenn die Hülle nacheinander zwei verschiedene Gase, z. B. Luft und Wasserstoff enthielt, bestimmt und die so erhaltenen vier Abkühlungsgeschwindigkeiten wurden in folgender Art combinirt. Ist bei der Temperatur τ, resp. T die Abkühlungsgeschwindigkeit der Luft:

$$V_{l,\tau} \text{ resp. } V_{l,T},$$

und die Abkühlungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs:

$$V_{w,\tau} \text{ resp. } V_{w,T},$$

so ist: (1)
$$A = \frac{V_{w,T} - V_{l,T}}{V_{w,\tau} - V_{l,\tau}}.$$

Hierin ist:
$$A = \frac{l_T}{l_\tau},$$

1) Winkelmann, Wied. Ann. 19. p. 649. 1883.

oder gleich dem Verhältniss der Wärmeleitungsfähigkeit der Luft bei den Temperaturen T und τ. Bei der Ableitung der Formel (1) ist vorausgesetzt, dass die Wärmeleitungsfähigkeit des Wasserstoffs die gleiche Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, wie die der Luft.[1])

Um diese Voraussetzung zu umgehen, wurde damals zweitens dasselbe Thermometer in verschieden grossen Hüllen abgekühlt. Dabei hatten die Hüllen lange Stiele, sodass die Schliffstellen, welche zur Aufnahme des Thermometers dienten, nicht in das Eis resp. das siedende Wasser gelangten. Man erhält dann durch vier Beobachtungen der Abkühlungsgeschwindigkeiten ebenfalls die Grösse A der Gleichung (1), ohne dass es nothwendig wäre, die Dimensionen der Apparate zu kennen. Die Versuche, welche in der zuletzt angegebenen Art ausgeführt wurden, zeigten je nach den Apparaten, welche zur Verwendung kamen, beträchtliche Unterschiede.[2]) Die Ursache dieser Erscheinung wurde genauer discutirt und in der Wärmeleitung des Thermometerstieles gefunden. Diese Leitung tritt zwar immer bei thermometerartigen Apparaten auf; in dem einen Falle wird sie aber durch Differenzbeobachtungen eliminirt, in dem anderen nicht. Nach der ausführlichen Darlegung, die damals gegeben wurde, ist es nicht nothwendig, hier näher darauf einzugehen und beschränke ich mich deshalb auf die Bemerkung, dass der nicht zu eliminirende Einfluss des Thermometerstieles darin begründet war, dass letzterer nicht unmittelbar mit dem Bade, in welchem die Abkühlung vor sich ging, in Berührung ist. Sobald das letztere erreicht wird, lässt sich eben der Einfluss der Glasleitung eliminiren. Will man daher diese Eliminirung erreichen, so muss dasselbe Thermometer nacheinander in zwei verschieden grosse Hüllen *eingeschmolzen* werden und müssen dann, was ja leicht auszuführen ist, die Apparate in jedem Falle bis über die Schmelzstelle hinaus in das betreffende Bad eingesenkt werden. Durch die Geschicklichkeit des Hrn. Haak in Jena ist es gelungen, die genannte Forderung zu erfüllen.

---

1) A. Winkelmann, l. c. p. 655.
2) A. Winkelmann, l. c. p. 668.

Es wurden vier Apparate benutzt, für deren Dimensionen folgende Erwägungen maassgebend waren. Zunächst waren zwei Apparate mit grossen Hüllen dazu bestimmt, nach erfolgter Ausführung der Versuche mit kleineren Hüllen versehen zu werden, um dann mit diesen Apparaten die Versuche zu wiederholen und daraus die definitiven Werthe der Temperaturcoëfficienten zu berechnen. Ausserdem wurde ein dritter Apparat diesen beiden Apparaten nahe gleich gestaltet; hierdurch sollte es möglich sein, die Werthe dieses dritten Apparates mit den Werthen zu combiniren, welche die ersten Apparate mit kleinerer Hülle lieferten. Dies hat zwar für die vorliegenden Versuche keine directe Bedeutung, gewährt aber die Möglichkeit, später mit Hülfe der vorhandenen Apparate die Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung anderer Gase resp. Dämpfe zu bestimmen, ohne dass es nöthig wäre, den immerhin gefährlichen Process des Anschmelzens einer neuen Hülle vorzunehmen. Der vierte Apparat (in dieser Arbeit Nr. 6) hatte den Zweck bei kleiner Hülle und langem Stiele zu den Vorversuchen zu dienen, die in den §§ 1 und 2 bereits mitgetheilt sind.

Um in der angegebenen Weise durch Differenzbeobachtungen die Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung mit hinreichender Genauigkeit zu erhalten, ist eine grosse Sicherheit in der Bestimmung der Abkühlungsgeschwindigkeit erforderlich; ich hatte mir deshalb das Ziel gestellt, die Abkühlungsgeschwindigkeit bis auf eine Genauigkeit von 0,2 Proc. zu bestimmen.

Die Dimensionen der Apparate (nach den äusseren Umrissen geschätzt) waren folgende[1]):

Apparat 1 (weit).

Kugelförmiges Thermometergefäss, Durchmesser . .	10 mm
Länge des Stieles innerhalb der Hülle	45 "
Durchmesser des Stieles innerhalb der Hülle . .	1.7 "
Aeussere Hülle (unten kugelförmig), Durchmesser .	28 "

1) Es möge ausdrücklich betont werden, dass die angegebenen Dimensionen, weil nur durch Schätzung gewonnen, nicht zu Berechnungen verwendet werden können.

Apparat 1 (eng).

Aeussere Hülle, Durchmesser	16 mm

Apparat 3 (weit).

Cylinderförmiges Thermometergefäss, Durchmesser .	7 „
„ „ Länge . . .	16 „
Länge des Stieles innerhalb der Hülle	35 „
Durchmesser des Stieles innerhalb der Hülle . .	1,7 „
Aeussere Hülle (cylindrisch), Durchmesser . . .	30 „

Apparat 3 (eng).

Aeussere Hülle, Durchmesser	13 „

Apparat 5.

Kugelförmiges Thermometergefäss, Durchmesser .	10 „
Länge des Stieles innerhalb der Hülle	28 „
Durchmesser des Stieles innerhalb der Hülle. . .	2 „
Aeussere Hülle, Durchmesser	29 „

Apparat 6.

Kugelförmiges Thermometergefäss, Durchmesser .	10 „
Länge des Stieles innerhalb der Hülle	35 „
Durchmesser des Stieles innerhalb der Hülle. . .	2,1 „
Aeussere Hülle, Durchmesser	16 „

Während bei den Apparaten 5 und 6 die Theilung über 100° hinausgeführt war, reichte bei den Apparaten 1 und 3 die Theilung nur bis zu dieser Temperatur. Um mit den zuletzt genannten Apparaten auch bei höherer Temperatur beobachten zu können, wurde ein Theil des Quecksilbers in einen kleinen Raum getrieben, welcher, um ein Rückfliessen des Quecksilbers zu verhindern, in einem seitwärts nach unten gebogenen Röhrenstück am oberen Röhrenende sich befand. Der Zweck dieser Einrichtung war der, die Theilungsfehler welche oberhalb 100° leichter auftreten, möglichst zu vermeiden, indem jetzt die Beobachtungen in dem Intervall zwischen 0° und 100° ausgeführt werden konnten. Die bei der Beobachtung über 100° benutzten Intervalle waren die folgenden:

Apparate.

	1 weit	1 eng	3 weit	3 eng
Luft	49° bis 37°	46° bis 34°	58° bis 46°	38° bis 26°
Wasserstoff .	62 „ 48	52 „ 38	59 „ 45	49 „ 35
Kohlensäure .	62 „ 50	55 „ 43	59 „ 47	49 „ 37

Die Formeln, nach denen die Abkühlungsgeschwindigkeit und die Temperatur, auf welche sich diese bezieht, berechnet wurden, sind folgende.[1])

Bezeichnet ϑ die constante Temperatur des Bades, in dem der Apparat der Abkühlung ausgesetzt wird, und bezeichnet ferner:

τ_0 die Temp. des eingeschloss. Thermometers zur Zeit 0
τ_1 " " " " " " " t_1
τ_2 " " " " " " " t_2
⋮
τ_n " " " " " " " t_n,

so ist die mittlere Abkühlungsgeschwindigkeit v:

$$(2)\quad v = \frac{n \cdot \log(\tau_0 - \vartheta) - \{\log(\tau_1 - \vartheta) + \log(\tau_2 - \vartheta) + \cdots + \log(\tau_n - \vartheta)\}}{t_1 + t_2 + \cdots + t_n} \cdot \frac{1}{\log e},$$

wo e die Basis der natürlichen Logarithmen ist.

Die Temperatur T, auf welche sich der so berechnete Werth v bezieht, wird durch die Gleichung:

$$(3)\qquad T = \frac{\tau_0 + 2\vartheta}{4} + \frac{\tau_1 t_1 + \tau_2 t_2 + \cdots + \tau_n \cdot t_n}{4(t_1 + t_2 + \cdots + t_n)}$$

erhalten.

§ 4. Die Beobachtungen mit Luft.

Im Folgenden ist für jeden Apparat bei einem Versuch die Zeitbeobachtung angegeben und gleichzeitig der jeder Zeit entsprechende Werth von $v . \log e$ nach der Formel:

$$v . \log e = \frac{\log(\tau_0 - \vartheta) - \log(\tau_n - \vartheta)}{t_n}.$$

Der Mittelwerth von $v . \log e$ ist nach der Formel (2), § 3, berechnet, indem für die Summe $(t_1 + t_2 + \cdots + t_n)$ der Mittelwerth der verschiedenen Beobachtungen eingesetzt wurde. Die Drucke sind bei den sämmtlichen Versuchen so gewählt, dass sie innerhalb des Intervalles liegen, in dem die Wärmeleitung unabhängig vom Druck ist.

---

1) A. Winkelmann, Wied. Ann. 11. p. 481. 1881.

Apparat 1 (weit). Druck 100 mm in Eis.

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
20°	0	
19	15,5	. . 0,001 437
18	31,7	43
17	49,4	29
16	67,7	31
15	87,8	24
14	107,9	36
13	131,0	28
12	155,9	23
11	182,7	21
10	212,6	16
9	245,3	14
8	282,0	11
Summe	1569,5	

Fernere Beobachtungen[1])

Summe	1569,5
	1571,0
	1565,5
Mittel	1568,7

$v \cdot \log e = 0{,}001\,421$ Temp.[2]) 7,82°.

Apparat 1 (weit). Druck 100 mm in siedend. Wasser von der Temp. 99,54°.

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
119,45	0	
118,45	9,0	. . 0,002 486
117,45	18,5	85
116,45	28,5	89
115,45	39,3	78
114,45	50,8	72
113,45	63,3	60
112,45	76,6	56
111,45	90,9	55
110,45	106,5	52
109,45	123,8	47
108,45	143,0	42
107,45	164,6	35
Summe	914,8	

Fernere Beobachtungen

	914,8
	916,9
Mittel	915,9

$v \cdot \log e = 0{,}002\,448$ Temp. 107,32°.

Apparat 1 (weit); Druck 50 mm; in siedendem Wasser von 99 63°.

Temperatur	119,45	. . . . . .	107,45		
Beobachtungen	917,9	916,2	919,3	919,7	Mittel 918,3

$v \cdot \log e = 0{,}002\,459$ Temp. 107,37°.

Apparat 3 (weit); Druck 100 mm; in Eis.

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
20,33 . .	0,0	
19,33	13,7	. . 0,001 599
	28,3	89
	43,5	94
	59,6	96
	76,7	99
	95,2	95
	115,0	94
	136,9	86
	160,3	84
	186,3	78
	215,1	73
8,33 . .	246,9	69
Summe	1337,5	

Fernere Beobachtungen:

	1337,5
	1338,0
Mittel	1337,7

$v \cdot \log e = 0{,}001\,582$ Temp. 7,98°.

---

1) Die erste Summe der Zeiten ist nochmals angeführt.

2) Auf diese Temperatur bezieht sich der Werth von $v \cdot \log e$.

Apparat 3 (weit); Druck 100 mm; in siedendem Wasser von 99,70°.

Temperatur	Zeit	$v . \log e$
119,62 . .	0,0	
118,62 . .	8,3	. . 0,002 695
	16,9	719
	26,2	706
	36,0	704
	46,4	705
	58,0	685
	70,1	682
	83,6	667
	97,6	675
	113,5	668
	131,6	645
107,62 . .	150,7	652
Summe	838,9	

Fernere Beobachtungen:

838,9
838,9
838,5
837,7
Mittel 838,5

$v . \log e = 0{,}002\,674$ Temp. 107,49°

Apparat 3 (weit); Druck 50 mm; in siedendem Wasser von 99,56°.

Temperatur	Beobachtungen
119,68	828,8
:	827,7
107,68	827,5
Mittel	828,0

$v . \log e = 0{,}002\,671$ Temp. 107,45°.

Apparat 5; Druck 100 mm; in Eis.

Temperatur	Zeit	$v . \log e$
20,15 . .	0,0	
19,15 . .	13,9	. . 0,001 591
·	28,5	93
·	44,0	91
·	60,8	81
	78,3	82
	97,0	83
	117,5	77
	139,6	74
	163,5	72
	189,7	70
	219,1	65
8,15	252,0	60
Summe	1403,9	

Fernere Beobachtungen:

1403,9
1404,0
Mittel 1404,0

$v . \log e = 0{,}001\,572$ Temp. 7,90°.

Apparat 5; Druck 100 mm; in siedendem Wasser von 99,66°.

Temperatur	Zeit	$v . \log e$
118,68	0,0	
117,68	8,6	. . 0,002 728
·	18,1	666
·	27,5	711
·	38,2	684
	49,6	671
	61,6	672
	74,7	668
	89,2	657
	104,9	653
	122,3	649
	141,7	647
106,68 . .	163,7	638
Summe	899,9	

Fernere Beobachtungen:

899,9
898,7
897,8
903,6
Mittel 900,0

$v . \log e = 0{,}002658.$ Temp. 107,00°.

Apparat 5; Druck 40 mm; in siedendem Wasser von 99,42°.

Temperatur	Beobachtungen
118,68	880,6
:	880,4
106,68	884,3
Mittel	881,8

$v \cdot \log e$ = 0,002 663. Temp. 106,88°.

Apparat 5; Druck 40 mm; in siedendem Wasser von 99,37°.

Temperatur	Beobachtungen
118,68	880,9
:	881,3
106,68	880,7
Mittel	881,0

$v \cdot \log e$ = 0,002 658. Temp. 106,87°.

Apparat 1 (eng); Druck 25 mm; in Eis.

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
19,32 . .	0,0	
18,32	10,0 . .	0,002 308
	20,4	26
	31,7	12
	43,3	27
	56,4	06
	69,4	27
	84,2	21
	100,2	17
	117,6	16
	136,8	14
	158,7	06
7,32 . .	182,7	07
Summe	1011,4	

Fernere Beobachtungen:

1011,4
1009,9
1012,6
1013,2
Mittel 1011,8

$v \cdot \log e$ = 0,002 313 Temp. 7,51°.

Apparat 1 (eng); Druck 100 mm; in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
19,32	1007,5
:	1010,8
:	1011,5
7,32	1011,9
Mittel	1010,4

$v \cdot \log e$ = 0,002 316 Temp. 7,51°.

Apparat 1 (eng); Druck 50 mm; in siedendem Wasser von 99,74°.

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
119,97 . .	0,0	
118,97	6,1 . .	0,003 610
	12,6	588
	19,5	75
	26,7	84
	34,6	63
	42,9	62
	51,7	68
	61,2	71
	71,8	58
	83,1	63
	95,7	61
107,97 . .	109,8	57
Summe	615,7	

Fernere Beobachtungen:

615,7
616,6
615,9
617,3
Mittel 616,4

$v \cdot \log e$ = 0,003 559. Temp. 107,84.

Apparat 1 (eng); Druck 100 mm; in siedendem Wasser von 99,86°.

Temperatur	Beobachtungen
119,97	622,5
.	624,8
.	622,7
.	623,9
107,97	624,9
Mittel	623,7

$v \cdot \log e$ = 0,003 548 Temp. 107,79.

Apparat 3 (eng); Druck 25 mm; in Eis.

Temperatur	Zeit	$v\,.\log e$
20,65 . .	0,0	
19,65	8,4 . .	0,002 567
	16,9	618
	26,0	610
	35,3	649
	45,4	652
	55,9	667
	67,5	664
	80,1	652
	93,6	656
	108,6	648
	125,1	641
8,65 . .	143,1	641
Summe	805,9	

Fernere Beobachtungen:

805,9
806,8
807,6
805,9

Mittel 806,6

$v\,.\log e$ = 0,002 648 Temp. 8,15°.

Apparat 3 (eng); Druck 100 mm; in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,65	803,2
:	803,9
:	804,6
8,65	802,7
Mittel	803,6

$v\,.\log e$ = 0,002 654 Temp. 8,15°.

Apparat 3 (eng); Druck 100 mm; in siedendem Wasser von 99,86°.

Temperatur	Zeit	$v\,.\log e$
118,97 . .	0,0	
117,97	5,8 . .	0,004 024
	12,1	3 976
	18,5	4 009
	25,8	3 953
	33,2	71
	41,7	25
	50,3	39
	59,7	44
	70,1	44
	82,0	24
	94,8	27
106,97 . .	109,0	37
Summe	603,0	

Fernere Beobachtungen:

603,0
602,4
604,5
603,5
604,5

Mittel 603,5

$v\,.\log e$ = 0,003 938 Temp. 107,24.

Verfolgt man die Werthe von $v\,.\log e$ in derselben Versuchsreihe, so findet man mit wachsender Zeit eine Abnahme, die sich besonders in der zweiten Hälfte der Zeit ziemlich regelmässig gestaltet. Die ersten Werthe zeigen Schwankungen, die bei den kleinen Zeiten, die hier in Betracht kommen, schon durch kleine Fehler in der Zeitbestimmung veranlasst werden. Die Abnahme der Werthe von $v\,.\log e$ ist darin begründet, dass mit abnehmender Temperatur dieser Werth selbst abnimmt. Um einen näheren Aufschluss über

die Grösse dieser Abnahme zu erhalten, braucht man nur die Abhängigkeit von der Temperatur aus den entsprechenden Werthen abzuleiten. Bei dem Apparat 1 (weit) ist der erste Werth für $v . \log e$ gleich 0,001 437, der letzte der gleichen Versuchsreihe 0,001 411. Die Differenz beträgt also 1,8 Proc. Da der erste Werth sich auf die Temperatur 9,75°, der letzte auf 7,00° bezieht, so zeigen die unmittelbaren Beobachtungen von $v . \log e$ eine Abnahme von 1,8 Proc. bei einer Temperaturdifferenz von 2,75°. Vergleicht man damit die Mittelwerthe von $v . \log e$, welche die beiden ersten Versuche für die Temperatur von 7,82°, resp. 107,32° ergeben, so findet man, dass $v . \log e$ bei einer Temperatursteigerung von 0° auf 100° um 76 Proc. zunimmt; hieraus ergibt sich eine Zunahme von 2,1 Proc. für eine Temperaturdifferenz von 2,75°. Diese letzte Rechnung beweist, dass die Abnahme, welche $v . \log e$ mit wachsender Zeit zeigt, auch der Grösse nach in der Natur der Sache begründet ist.

Die oben angegebenen Mittelwerthe von $v . \log e$ müssen zuerst auf die gleiche Temperatur reducirt werden; es dienen dazu die beiden Beobachtungen, die um rund 100° voneinander abstehen. Wie eine Vergleichung ergibt, sind die Aenderungen, welche $v . \log e$ erfährt, nur gering. Man erhält:

Luft. $v . \log e$.

Temp.	App. 1 (weit)	App. 3 (weit)	App. 5	App. 1 (eng)	App. 3 (eng)
7,5	0,001 418	0,001 577	0,001 568	0,002 314	0,002 643
107,5	2 453	2 672	2 666	3 549	3 941

Aus den Werthen für den Apparat 1 ergibt sich das folgende Verhältniss der Leitungsfähigkeiten bei den Temperaturen 107,5° und 7,5°, ohne die später anzubringende Correction:

$$\frac{l_{107,5}}{l_{7,5}} = \frac{0,003\,549 - 0,002\,453}{0,002\,314 - 0,001\,418} = 1,223.$$

In gleicher Weise erhält man aus den Werthen des Apparates 3:

1,191.

Diese beiden Werthe sind die unmittelbaren Ergebnisse der Beobachtung. Dass der Unterschied die Höhe von 0,032 erreicht, kann nicht durch mangelhafte Beobachtungen allein

bedingt sein, wie eine Vergleichung der Einzelwerthe unmittelbar erkennen lässt. Ich komme später hierauf zurück.

Die Werthe des Apparates 5 lassen sich mit denen des Apparates 3 (eng) combiniren; denn der erstere zeigte bei der weiten Hülle nur sehr geringe Unterschiede gegenüber dem Apparate 3 (weit). Endlich kann man versuchen die Werthpaare von 5 mit 1 (eng) zu combiniren. Man erhält so:

	Apparate			
	1 weit und eng;	3 weit und eng;	5 und 3 eng;	5 und 1 eng
$\frac{l_{107,5}}{l_{7,5}} =$	1,223	1,191	1,186	1,195

An diesen Werthen ist eine Correction dafür anzubringen, dass der Wasserwerth des Thermometers bei 7,5° ein anderer ist, als bei 107,5°. Um die für die Berechnung nothwendigen Grössen zu bestimmen, wurden bei einem zerbrochenen Apparate die erforderlichen Wägungen ausgeführt. Die Gefässe der verschiedenen Thermometer besitzen nahezu gleiche Grösse und deshalb wird der für den zerbrochenen Apparat ermittelte Werth auch für die übrigen Gefässe gültig sein, um so mehr, da nur das Verhältniss der Wasserwerthe bei 107,5° und 7,5° in die Correction eingeht. Es wurde gefunden:

Gewicht des Quecksilbers 5,478 g
„ „ Glases 0,602 „

Die spec. Wärme des Quecksilbers[1]) bei 0° ist 0,0333
„ „ „ „ „ „ 100° „ 0,0333 . 0,977
„ „ „ „ Glases[2]) „ 0° „ 0,177
„ „ „ „ „ „ 100° „ 0,183

1) Nach den neueren Versuchen von Naccari (Beibl. **12.** p. 847. 1888) und Milthaler (Wied. Ann. **36.** p. 897. 1889) ist nicht mehr daran zu zweifeln, dass das früher gefundene Resultat (Winkelmann, Pogg. Ann. **159.** p. 152. 1876), nach welchem die specifische Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur abnimmt, richtig ist. Naccari findet für das Verhältniss der specifischen Wärmen bei 100° und 0° den Werth 0,984, Milthaler 0,972, während ich 0,976 gefunden hatte. Das Mittel dieser Werthe — 0,977 — ist in die obige Rechnung eingeführt.

2) Graetz, Wied. Ann. **14.** p. 238. 1881. Nach Beobachtungen von Dulong und Petit.

Ferner ist der Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers im Glase $0{,}0_3157$.[1])

Mit diesen Angaben wird der Wasserwerth

des Thermometergefässes bei $100^0 = C_{100} = 0{,}2575$
„ „ „ $0^0 = C_0 = 0{,}2617$

Daher:

$$\frac{C_{100}}{C_0} = 0{,}984.$$

Multiplicirt man mit diesem Factor die oben gefundenen Werthe, so erhält man die in der folgenden Tabelle angegebenen. Den Temperaturcoëfficienten α der Wärmeleitung liefert die Gleichung:

$$\frac{l_{107,5}}{l_{7,5}} = \frac{1 + \alpha \,.\, 107{,}5}{1 + \alpha \,.\, 7{,}5}.$$

Luft.

	Apparate			
	1 weit und eng	3 weit und eng	5 und 3 eng	5 und 1 eng
$\frac{l_{107,5}}{l_{7,5}}$ (corrigirt)	1,2034	1,1719	1,1670	1,1759
α (Temperatur-coëfficient)	0,00206	0,00174	0,00169	0,00178

Das Mittel der beiden ersten Werthe von α ist *0,00190*; das Mittel der beiden letzten Werthe 0,00174. Die Uebereinstimmung ist nicht gross, aber sie ist doch genügend, um zu beweisen, dass die Combination mit dem Apparat 5 brauchbare Resultate liefert, was mit Rücksicht auf spätere Untersuchungen, wie in § 3 bemerkt wurde, von Vortheil ist.

§ 5. Die Beobachtungen mit Wasserstoff.

Das Gas wurde durch Zink aus verdünnter Schwefelsäure entwickelt und durch eine concentrirte Lösung von doppelt chromsaurem Kali gewaschen.

Nach Angabe der ersten ausführlichen Versuchsreihe, beschränke ich mich später der Raumersparniss wegen auf die Mittheilung der Summe der beobachteten Zeiten für die einzelnen Beobachtungen.

1) Der cubische Ausdehnungscoëfficient des Jenaer Normalglases, aus dem die Thermometer angefertigt waren, ist $0{,}0_4244$.



Apparat 1 (weit); Druck 200 mm; in Eis.

Temperatur	Zeit	$v \,.\log e$
19,90 . .	0,0	
18,90	3,45 . .	0,006 490
	6,95	619
	10,85	540
	14,70	629
	19,30	509
	23,70	574
	28,80	537
	34,20	529
	40,10	519
	46,60	507
	53,75	502
	61,60	513
	70,95	483
5,90 . .	81,45	482
Summe	496,40	

Fernere Beobachtungen:

496,40
495,70
497,10
497,05
496,80
495,30
496,00
495,60
Mittel 496,20

$v \,.\log e = 0{,}006\,516$ Temp. 7,40°.

Apparat 1 (weit), Druck 20 mm; in siedendem Wasser von 99,72°.

Temperatur	Beobachtungen
119,85	361,30
.	362,70
.	362,00
.	363,80
	362,65
105,85	362,30
Mittel	362,46

$v \,.\log e = 0{,}008\,765$ Temp. 107,23°.

Apparat 1 (weit); Druck 200 mm; in siedendem Wasser von 99,81°.

Temperatur	Beobachtungen
119,85	364,05
.	364,60
.	364,15
.	365,20
	364,90
105,85	366,25
Mittel	364,92

$v \,.\log e = 0{,}008\,765$ Temp. 107,27°.

Apparat 3 (weit); Druck 200 mm; in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,50	438,05
.	438,55
	438,80
.	438,95
	436,75
.	438,30
	435,90
6,50	437,90
Mittel	437,90

$v \,.\log e = 0{,}007\,058$ Temp. 7,70°.

Apparat 3 (weit); Druck 200 mm; in siedendem Wasser von 99,75°.

Temperatur	Beobachtungen
118,36	388,80
.	386,65
.	387,30
.	388,65
104,36	389,50
Mittel	388,18

$v \,.\log e = 0{,}009\,262$ Temp. 106,50°.

Apparat 3 (weit); Druck 100 mm; in siedendem Wasser von 99,95°.

Temperatur	Beobachtungen
118,88	376,7
.	376,6
.	378,1
.	377,5
	377,6
104,88	378,3
Mittel	377,5

$v \,.\log e = 0{,}009\,264$ Temp. 106,86°.

Apparat 5; Druck 100 mm; in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,13	451,10
:	452,10
·	451,35
6,13	451,05
Mittel	451,40

$v \,.\, \log e$ = 0,007 038 Temp. 7,51°.

Apparat 5; Druck 200 mm; in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,13	451,20
.	451,00
.	449,35
.	450,40
.	448,30
6,13	448,20
Mittel	449,76

$v \,.\, \log e$ = 0,007 064 Temp. 7,51°.

Apparat 5; Druck 100 mm; in siedendem Wasser von 99,78°.

Temperatur	Beobachtungen
118,68	375,05
.	374,05
:	374,65
·	375,05
104,68	373,30
Mittel	374,42

$v \,.\, \log e$ = 0,009 364 Temp. 106,68°.

Apparat 5; Druck 200 mm; in siedendem Wasser von 99,95°.

Temperatur	Beobachtungen
118,68	379,10
:	379,05
:	378,65
104,68	378,00
Mittel	378,70

$v \,.\, \log e$ = 0,009 392 Temp. 106,76°.

Apparat 5; Druck 200 mm; in siedendem Wasser von 99,77°.

Temperatur	Beobachtungen
118,68	374,55
:	375,10
·	374,80
104,68	375,75
Mittel	375,05

$v \,.\, \log e$ = 0,009 364 Temp. 106,66°.

App. 1 (eng); Druck 100 mm; in Eis.

Temperatur[1]	Beobachtungen
20,21	141,70
18,21	2,10
.	2,55
.	2,30
.	1,75
	2,10
	1,15
	1,20
	2,30
6,21	2,05
Mittel	141,92

$v \,.\, \log e$ = 0,01207 Temp. 7,55°.

App. 1 (eng); Druck 200 mm; in Eis.

Temperatur[1]	Beobachtungen
20,21	142,35
.	1,95
.	2,30
.	2,05
	2,30
	1,85
	2,20
	1,95
	2,35
6,21	2,85
Mittel	142,21

$v \,.\, \log e$ = 0,01205 Temp. 7,55°.

Apparat 1 (eng); Druck 200 mm; in siedendem Wasser von 99,88°.

Temperatur[1]	Beobachtungen
119,29	118,40
.	80
:	45
·	25
105,29	70
Mittel	118,52

$v \,.\, \log e$ = 0,01541 Temp. 107,03°.

Apparat 1 (eng); Druck 200 mm; in siedendem Wasser von 99,80°.

Temperatur[1]	Beobachtungen
119,29	118,25
.	70
.	40
.	75
	20
105,29	95
Mittel	118,54

$v \,.\, \log e$ = 0,01539 Temp. 107,00°.

1) Die Beobachtungen sind hier von 2 zu 2 Grad ausgeführt.

Apparat 3 (eng); Druck 100 mm; in Eis.

Temperatur[1]	Beobachtungen
19,95	125,55
.	5,35
.	5,30
.	5,20
	5,85
	5,75
	4,80
	5,15
	5,15
5,95	4,85
Mittel	125,26

$v \cdot \log e = 0{,}01396$ Temp. 7,42°.

Apparat 3 (eng); Druck 200 mm; in Eis.

Temperatur[1]	Beobachtungen
19,95	124,85
.	5,25
.	4,35
.	5,65
	5,10
	5,55
	5,05
	4,90
	5,35
5,95	5,35
Mittel	125,14

$v \cdot \log e = 0{,}01397$ Temp. 7,42°.

Apparat 3 (eng); Druck 200; in siedendem Wasser von 99,96.

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
118,96	0,0	
116,96	2,75	0,01756
114,96	5,80	70
112,96	9,55	26
110,96	13,50	58
108,96	18,65	40
106,96	24,95	38
104,96	33,20	46
Summe	108,40	

	Fernere Beobachtungen
	108,40
	8,60
	7,65
	9,25
	8,95
	8,25
	8,65
Mittel	108,55

$v \cdot \log e = 0{,}01742$
Temp. 106,90

In dem ersten Versuche dieses Paragraphen, der sich auf Apparat 1 (weit) bei der Abkühlung in Eis bezieht, lässt sich ebenso wie bei den früheren Versuchen eine Abnahme der Grösse $v.\log e$ mit wachsender Zeit erkennen. Da zu Anfang der Beobachtung schon Fehler von 0,1 Sec. in der Zeitbestimmung einen grossen Einfluss auf $v.\log e$ ausüben, so ist eine Vergleichung des ersten und letzten Werthes von $v.\log e$ sehr unsicher; ein besseres Urtheil über die Grösse der Abnahme wird man erhalten, wenn man aus der ersten Hälfte der Beobachtungen das Mittel der Werthe von $v.\log e$ bildet und ebenso aus der letzten Hälfte. Man erhält dann:

	$v \cdot \log e$		Temperatur
	0,006 557		8,95°
	6 505		7,20
Differenz in Proc.	0,8	Diff.	1,75°

Vergleicht man die Werthe von $v.\log e$ bei der Temperatur von 7,40° und 107,25°, so ergibt sich, dass diese Grösse

1) Die Zeitbeobachtungen sind hier von 2 zu 2 Grad ausgeführt.

um 0,34 Proc. pro Grad wächst; für die Temperaturdifferenz von 1,75° muss also $v.\log e$ um 0,59 Proc. abnehmen, während die obige Berechnung aus der Beobachtung des ersten Versuches 0,8 Proc. liefert. Diese Uebereinstimmung ist genügend.

Die letzte Versuchsreihe für den Apparat 3 (eng) in siedendem Wasser ist deshalb ausführlich mitgetheilt, um zu zeigen, dass auch hier, wo die Abkühlungsgeschwindigkeit den Maximalwerth von allen Beobachtungen darstellt, die Abnahme von $v.\log e$ mit wachsender Zeit nicht grösser ist, als sie erwartet werden kann; hierin liegt der Beweis, dass sich um die Hülle keine Schicht höherer Temperatur, als die des Bades, ausgebildet hat.

Reducirt man die angegebenen Werthe von $v.\log e$ auf auf die gleiche Temperatur, so erhält man:

Wasserstoff $v.\log e$

Temp.	App. 1 (weit)	App. 3 (weit)	App. 5	App. 1 (eng)	App. 3 (eng)
7,5	0,006 518	0,007 054	0,007 051	0,01206	0,01396
107,5	8 770	9 283	9 393	1543	1744

Daraus ergibt sich das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten bei 107,5 und 7,5°.

Apparate

	1 weit und eng;	3 weit und eng;	5 und 3 eng;	5 und 1 eng
$\frac{w_{107,5}}{w_{7,5}} =$	1,202	1,181	1,163	1,205

Die für die Wasserwerthe corrigirten Werthe und die Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung sind folgende:

$\frac{w_{107,5}}{w_{7,5}}$ (corrigirt)	1,1828	1,1621	1,1444	1,1858
α	0,00185	0,00164	0,00146	0,00188

Das Mittel der beiden ersten Werthe von α ist **0,00175**.

§ 6. Die Beobachtungen mit Kohlensäure.

Das Gas wurde aus Marmor und verdünnter Salzsäure entwickelt und durch eine concentrirte Lösung von doppelt kohlensaurem Natron gewaschen.

Der Raumersparniss wegen beschränke ich mich im Folgenden auf die Wiedergabe der beobachteten Summe der Zeiten nebst den Temperaturangaben.

Apparat 1 (weit); Druck 19 mm; in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,0°	2052,0
⋮	2053,2
8,0	2049,4
Mittel	2051,5

$v \cdot \log e = 0{,}001\,087$. Temp. 7,82°.

Apparat 1 (weit); Druck 40 mm; in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,0°	2033,9
⋮	2035,2
8,0	2030,0
Mittel	2033,0

$v \cdot \log e = 0{,}001\,096$. Temp. 7,82°.

Apparat 1 (weit); Druck 40 mm (neu gefüllt); in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,0°	2036,1
⋮	2032,7
8,0	2030,5
Mittel	2033,1

$v \cdot \log e = 0{,}001\,096$. Temp. 7,82°.

Apparat 1 (weit); Druck 10 mm; in siedendem Wasser von 99,76°.

Temperatur	Beobachtungen
119,87°	1014,4
⋮	1015,7
107,87	1017,7
Mittel	1015,9

$v \cdot \log e = 0{,}002\,178$. Temp. 107,64°.

Apparat 1 (weit); Druck 40 mm; in siedendem Wasser von 99,91°.

Temperatur	Beobachtungen
119,87°	1024,8
⋮	1025,4
107,87	1028,1
Mittel	1026,1

$v \cdot \log e = 0{,}002\,178$. Temp. 107,72°.

Apparat 1 (weit); Druck 40 mm; in siedendem Wasser von 99,95°.

Temperatur	Beobachtungen
119,87°	1028,7
	1031,2
	1029,1
Mittel	1029,8

$v \cdot \log e = 0{,}002\,177$. Temp. 107,74°.

Apparat 3 (weit); Druck 19 mm; in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,33°	1801,1
⋮	1794,3
8,33	1798,4
Mittel	1797,9

$v \cdot \log e = 0{,}001\,213$. Temp. 7,98°.

Apparat 3 (weit); Druck 40 mm; in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,33°	1791,4
⋮	1791,7
8,33	1791,9
Mittel	1791,7

$v \cdot \log e = 0{,}001\,217$. Temp. 7,98°.

Apparat 3 (weit); Druck 40 mm (neue Füllung); in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,33°	1800,6
⋮	1800,9
8,33	1796,6
Mittel	1799,3

$v \cdot \log e = 0{,}001\,212$. Temp. 7,98°.

Apparat 3 (weit); Druck 10 mm; in siedendem Wasser von 99,76°.

Temperatur	Beobachtungen
118,89°	1006,2
⋮	1006,8
108,89	1007,3
Mittel	1006,8

$v \cdot \log e = 0{,}002\,366$. Temp. 107,15°.

Apparat 3 (weit); Druck 40 mm; in siedendem Wasser von 99,92°.

Temperatur	Beobachtungen
118,89°	1014,1
⋮	1017,1
108,89	1015,8
Mittel	1015,7

$v \cdot \log e = 0{,}002\,363$. Temp. 107,23°.

Apparat 3 (weit); Druck 40 mm; in siedendem Wasser von 99,98°.

Temperatur	Beobachtungen
118,89°	1021,2
⋮	1021,6
108,89	1021,3
Mittel	1021,4

$v \cdot \log e = 0{,}002\,361$. Temp. 107,26°.

Apparat 5; Druck 19 mm; in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,15°	1828,5
⋮	1828,8
8,15	1834,3
Mittel	1830,5

$v \cdot \log e$ = 0,001 205. Temp. 7,90°.

Apparat 5; Druck 10 mm; in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,15°	1837,4
⋮	1835,3
8,15 Mittel	1836,3

$v \cdot \log e$ = 0,001 202. Temp. 7,90°.

Apparat 5; Druck 40 mm; in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,15°	1829,1
⋮	1826,7
8,15	1829,2
Mittel	1828,4

$v \cdot \log e$ = 0,001 207. Temp 7,90°.

Apparat 5; Druck 10 mm; in siedendem Wasser von 99,68°.

Temperatur	Beobachtungen
118,71°	1023,1
⋮	1023,8
106,71	1023,4
Mittel	1023,4

$v \cdot \log e$ = 0,002 336. Temp. 107,02°.

Apparat 5; Druck 19 mm. In siedendem Waser von 99,86°.

Temperatur	Beobachtungen
118,71	1034,0
⋮	1034,3
106,71	1036,8
Mittel	1035,0

$v \cdot \log e$ = 0,002 341. Temp. 107,12°.

Apparat 1 (eng); Druck 43 mm; in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
19,32°	1419,7
⋮	1418,5
7,32	1424,7
Mittel	1421,0

$v \cdot \log e$ = 0,001 647. Temp. 7,49°.

Apparat 1 (eng); Druck 43 mm; in siedendem Wasser von 99,70°.

Temperatur	Beobachtungen
119,54°	754,5
.	756,9
.	755,8
.	756,5
107,54	755,5
Mittel	755,8

$v \cdot \log e$ = 0,002 983. Temp. 107,45°.

Apparat 1 (eng); Druck 19 mm; in siedendem Wasser von 99,79°.

Temperatur	Beobachtungen
119,54°	759,1
.	760,3
.	760 3
.	761,3
107,54	761,1
Mittel	760,4

$v \cdot \log e$ = 0,002 984. Temp. 107,49°.

Apparat 3 (eng); Druck 43 mm; in Eis.

Temperatur	Beobachtungen
20,73°	1130,3
⋮	1133,0
8,73	1133,5
Mittel	1132,3

$v \cdot \log e$ = 0,001 875. Temp. 8,19°.

Apparat 3 (eng); Druck 43 mm; in siedendem Wasser von 99,70°.

Temperatur	Beobachtungen
119,02°	718,2
⋮	716,3
107,02	718,4
Mittel	717,7

$v \cdot \log e$ = 0,003 262. Temp. 107,20°.

Apparat 3 (eng); Druck 19 mm; in siedendem Wasser von 99,71°.

Temperatur	Beobachtungen	
119,02°	716,6	
.	715,9	
.	718,6	$v \cdot \log e = 0{,}003\,265$. Temp. 107,20°.
.	720,4	
107,02	719,9	
Mittel	718,3	

Reducirt man die angegebenen Werthe auf die gleiche Temperatur, so erhält man:

Kohlensäure; $v \cdot \log e$.

Temp	App. 1 (weit)	App. 3 (weit)	App. 5	App. 1 (eng)	App. 3 (eng)
7,5	0,001 090	0,001 208	0,001 200	0,001 647	0,001 865
107,5	2 176	2 366	2 343	2 984	3 268

Hieraus das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten der Kohlensäure bei 107,5° und 7,5°:

	Apparate			
	1 weit und eng	3 weit und eng	5 und 3 eng	5 und 1 eng
$\frac{K_{107,5}}{K_{7,5}} =$	1,451	1,373	1,391	1,434

Die für die Wasserwerthe corrigirten Werthe dieses Verhältnisses und die Temperaturcoëfficienten der Kohlensäure sind:

$\frac{K_{107,5}}{K_{7,5}}$ (corr.)	1,4278	1,3510	1,3688	1,4109
α	0,00442	0,00360	0,00379	0,00424

Das Mittel der beiden ersten Werthe ist $\alpha =$ **0,00401.**

§ 7. Uebersicht der Resultate.

Stellt man für die drei untersuchten Gase die Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung zusammen, so erhält man:

	a	*b*		*c*	*d*
	Apparate			Apparate	
	1 weit u. eng	3 weit u. eng	Mittel aus *a* und *b*	5 u. 3 eng	5 u. 1 eng
Luft . . .	0,00206	0,00174	**00,0190**	0,00166	0,00178
Wasserstoff	185	164	**175**	146	188
Kohlensäure	442	360	**401**	379	424

Die beiden ersten Werthe *a* und *b* sind unmittelbar miteinander vergleichbar. Man sieht, dass der Werth *a* für jedes der drei Gase grösser ist, als der entsprechende Werth *b*

Daraus geht, abgesehen von den Einzelbeobachtungen, hervor, dass die vorhandenen Differenzen nicht durch Beobachtungsfehler allein verursacht sind, sondern dass ein constanter Einfluss im Sinne der vorhandenen Differenzen gewirkt hat. Dieser kann entweder in dem Vorgange des Einschmelzens der kleineren Hülle an Stelle der grösseren gesucht werden, indem die bei der Berechnung gemachte Voraussetzung, dass durch die Veränderung der Hülle Glasleitung und Strahlung keine Veränderung erfahren haben, nicht vollkommen erfüllt ist, oder darin, dass die Gradtheilung der Apparate keine so exacte ist, wie die Versuche verlangen. Da das Thermometergefäss in die Hülle eingeschmolzen ist, so ist eine Vergleichung von Grad zu Grad mit einem Normalthermometer mit den grössten Schwierigkeiten verknüpft. Wie schon früher[1]) nachgewiesen wurde, übt ein Fehler in der Graduirung des Thermometers nur dann einen Einfluss auf das Endresultat aus, wenn die einzelnen Grade unter sich Verschiedenheiten zeigen, wenn also Caliberfehler vorhanden sind, dagegen ist es nicht nothwendig, dass der Gradwerth eines einzelnen Grades selbst genau ist. — Die Gleichmässigkeit der Differenzen der Werthe a und b dem Sinne nach beweist die grosse Genauigkeit der Versuche, die nur mit Hülfe des electrischen Registrirapparates und durch die Maassnahme erreichbar war, dass fast nach jedem Versuche der Nullpunkt, resp. der Siedepunkt mit möglichster Genauigkeit ermittelt wurde. Es diente hierzu ein sehr stark vergrösserndes Fernrohr mit Doppelfäden und Trommeltheilung, durch das noch $^1/_{200}$ Grad abgelesen wurde. — Die Berechnungsweise lässt unmittelbar erkennen, dass eine beträchtliche Genauigkeit der Beobachtungen erforderlich ist, um keine grösseren Differenzen in dem Endresultat zu bewirken, als oben angegeben sind. Die etwaigen Fehler haben einen um so grösseren Einfluss, je schlechter das untersuchte Gas die Wärme leitet; es sind deshalb von den hier untersuchten Gasen bei der Kohlensäure die grössten Differenzen zu erwarten. Der Werth b für Kohlensäure $\alpha = 0{,}00360$ verwandelt sich in 0,00390, wenn man in jedem der vier Werthe,

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 157. p. 505. 1876.

durch die $v \,.\, \log e$ berechnet wird, nur einen Fehler von 0,2 Proc. so annimmt, dass diese Fehler sämmtlich in demselben Sinne wirken. Mit Rücksicht auf die obige Bemerkung, dass die vorhandenen Differenzen zwischen den Werthen a und b nicht allein durch Beobachtungsfehler bedingt sind, geht hieraus hervor, dass die Beobachtungen in der That die Genauigkeit besitzen, die von vornherein angestrebt wurde, und dass es wohl kaum erreichbar ist, die Genauigkeit bei dieser Art von Beobachtungen noch erheblich weiter zu treiben.

Es ist von Schleiermacher bei der Vergleichung der absoluten Werthe der Wärmeleitung darauf hingewiesen[1], dass bei Versuchen mit sich abkühlenden Thermometern die Angabe des Thermometers hinter der Temperatur der Oberfläche des Gefässes zurückbleibt. „Infolge davon würde die Abkühlungsgeschwindigkeit zu klein gefunden. Das Zurückbleiben wird um so beträchtlicher sein, je besser das Gas leitet.“ Schon in meiner ersten Arbeit über die Wärmeleitung der Gase habe ich, wie auch Schleiermacher bemerkt, die hier vorliegende Frage erörtert[2] und eine kleine Differenz in dem angegebenen Sinne gefunden, von der es aber zweifelhaft blieb, ob sie durch das Zurückbleiben des Thermometers verursacht war. Wenn nun diese Differenz bei der Bestimmung der absoluten Werthe der Wärmeleitung nur von geringem Belang ist, so könnte sich die Sache wesentlich anders verhalten bei der Ermittelung der Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung, besonders dann, wenn Beobachtungen, die mit verschiedenen Gasen ausgeführt wurden, miteinander combinirt werden. Dies geschieht aber bei Versuchen, welche nach der zuerst angegebenen Art (§ 3) angestellt werden. Zwar ist schon durch Eichhorn[3] gezeigt, dass die verschiedensten Apparate, die wegen der verschiedenen Grösse ihrer Abkühlungsgeschwindigkeiten einen Einfluss der bezeichneten Art hätten hervortreten lassen müssen, fast vollständig übereinstimmende Resultate liefern. Indess lag den Eichhorn'schen Versuchen die Voraussetzung zu

1) Schleiermacher, l. c. p. 641.
2) Winkelmann, Pogg. Ann. **156.** p. 516. 1875.
3) Eichhorn, Wied. Ann. **40.** p. 716. 1890.

Grunde, dass der Temperaturcoëfficient für Luft und Wasserstoff identisch sei, und gerade diese Voraussetzung wollte ich bei den hier beschriebenen Versuchen umgehen, um so einen noch sichereren Aufschluss über den etwaigen Einfluss des Zurückbleibens des Thermometers zu gewinnen und die Bestimmung der Temperaturcoëfficienten ganz unabhängig von theoretischen Voraussetzungen zu gestalten. Da das Zurückbleiben um so beträchtlicher ist, je besser das Gas leitet, so stand zu erwarten, dass der Wasserstoff, der etwa siebenmal besser die Wärme leitet als Luft, wesentlich andere Werthe für den Temperaturcoëfficienten liefern würde, als Luft, wenn in der That das Zurückbleiben von nennenswerther Bedeutung sein sollte. Man sieht aber aus der letzten Zusammenstellung, dass der Unterschied für beide Gase nur sehr gering ist; denn während für Luft 0,00206, resp. 0,00174 gefunden wurde, lieferte der Wasserstoff die Werthe 0,00185, resp. 0,00164. Diese kleine Differenz kann ebensowohl in der Natur der Gase, wie auch in Beobachtungsfehlern begründet sein. Ich bin deshalb der Meinung, dass der wahre Werth der Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung für die Gase Luft, Wasserstoff und Kohlensäure sehr nahe richtig in den vorliegenden Werthen bestimmt ist. — Wie es kommt, dass Schleiermacher bedeutend grössere Werthe — nämlich 0,00281 für Luft, 0,00275 für Wasserstoff und 0,00548 für Kohlensäure — gefunden hat, vermag ich nicht anzugeben. Indessen möchte ich doch auf einen Punkt hinweisen, der hier vielleicht von Bedeutung ist. Schleiermacher beobachtet die Wärmeabgabe eines Drahtes von 0,405 mm Durchmesser in Glasröhren, deren lichter Durchmesser 24,2, resp. 15,6 mm war. Da von der Drahtoberfläche in einer bestimmten Zeit die gleiche Wärmemenge abgegeben wird, die die Glashülle in derselben Zeit aufnimmt, so muss das Temperaturgefälle dt/dx auf dem Wege vom Draht zum Glase enorme Unterschiede aufweisen. Bei dem Apparat I ist dies Gefälle in unmittelbarer Nähe des Drahtes 60 mal so gross, als an der Glasoberfläche, bei dem Apparat II 39 mal. Da die Temperaturdifferenz von Draht und Hülle bei den Schleiermacher'schen Versuchen nur gering war, so werden zwar die absoluten Werthe des Temperaturgefälles nur

in der Nähe der Drahtoberfläche bedeutende Werthe annehmen; es scheint mir aber nicht ausgeschlossen, dass diese schon einen Einfluss auf die Bestimmung der Temperaturcoëfficienten ausüben. Die Mittelwerthe, die der Schleiermacher'sche Apparat I liefert:

Luft 0,00296; Wasserstoff 0,00285; Kohlensäure 0,00549

sind sämmtlich grösser, als jene des Apparates II:

Luft 0,00266; Wasserstoff 0,00265; Kohlensäure 0,00547.

Diese Differenzen würden, wenn sie sichergestellt wären, für die obige Auffassung sprechen, da bei dem Apparat I der grössere Unterschied des Temperaturgefälles auftritt. Indessen zeigen die Einzelwerthe der beiden Apparate für die einzelnen Gase — auch wenn man von der Kohlensäure ganz absieht, weil die Mittelwerthe fast vollständig übereinstimmen — zu grosse Unterschiede untereinander, um in den Beobachtungen selbst eine Stütze für die dargelegte Vermuthung zu finden. Wenn es möglich gewesen wäre, die Dicke der Drähte erheblich zu variiren, dann würde eine Entscheidung der hier vorliegenden Frage gewonnen sein.

Die Resultate von Eichhorn[1]) stimmen mit den von mir beobachteten Werthen genügend überein, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung von	
Luft und Wasserstoff	Kohlensäure
0,00199	0,00367

Die Werthe *c* und *d* der letzten Tabelle, welche durch die Combination der Werthe des Apparates 5 mit denen der Apparate 1 (eng) und 3 (eng) erhalten wurden, sind für die vorliegende Bestimmung *ohne Bedeutung*; sie zeigen aber, dass diese Combination Resultate liefert, die in ihrem Mittelwerthe mit den Werthen *a* und *b* genügend übereinstimmen, sodass es möglich sein wird, durch die gleiche Combination in Zukunft andere Gase zu untersuchen.

1) Eichhorn, Wied. Ann. **40**. p. 719. 1890.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

II. *Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrischer Wellen in einigen festen Isolatoren; von L. Arons und H. Rubens.*

In einem kürzlich erschienenen Aufsatz [1]) haben wir eine Methode beschrieben, welche die Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrischer Wellen zunächst in isolirenden Flüssigkeiten zu messen gestattet. Die Anwendung derselben ergab eine erwünschte Bestätigung der Maxwell'schen Theorie, wonach die Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrischer Wellen gleich der Quadratwurzel aus der Dielectricitätsconstante sein muss. Es lag nahe, die Untersuchung in zwei Richtungen fortzuführen. Einerseits fragte es sich, ob man nicht auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in einigermaassen leitenden Flüssigkeiten messen könnte; diese Frage bietet ein besonderes Interesse in Anbetracht der sehr grossen Werthe der Dielectricitätsconstante, welche für destillirtes Wasser (80) und Alkohol (25) von einer Reihe von Beobachtern [2]) gefunden worden sind. Andererseits galt es, die Methoden auch auf feste Substanzen anzuwenden, vor allen Dingen auf das Glas, über dessen electrisches Verhalten sich auch nach den neuesten Untersuchungen [3]) widersprechende Angaben finden. Unsere Versuche mit schwach leitenden Flüssigkeiten haben zu keinem Ergebniss in der angedeuteten Richtung geführt, dagegen hat sich unsere Methode für einige feste Körper bewährt und namentlich auch für das Glas die Richtigkeit der Maxwell'schen Theorie durchaus bestätigt.

1) Arons u. Rubens, Wied. Ann. **42.** p. 582. 1891.

2) Cohn u. Arons, Wied. Ann. **33.** p. 313. 1888. A. Winkelmann, Wied. Ann. **38.** p. 161. 1889. E. Cohn, Wied. Ann. **38.** p. 42. 1889. S. Tereschin, Wied. Ann. **36.** p. 792. 1889. Donle, Wied. Ann. **40.** p. 307. 1890. Gouy, Compt. rend. **106.** p. 540. 1888. Rosa, Phil. Mag. (5) **31.** p. 200. 1891.

3) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. Lond. **46.** p. 292. 1889. R. Blondlot, Compt. rend. **112.** p. 1058. 1891. E. Lecher, Wied. Ann. **42.** p. 142. 1891.

Versuche mit schwach leitenden Flüssigkeiten.

Die Versuchsanordnung war genau die nämliche wie gelegentlich der früheren Arbeit.[1]) Auf die Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Wasser mussten wir sehr bald verzichten. Wurde der Blechkasten, welcher auch bei den früheren Versuchen die zu untersuchenden Flüssigkeiten enthielt, mit destillirtem Wasser gefüllt, so bildete er das Ende der Schwingungen auf seiner Seite. Es blieb für die Angaben des Bolometers völlig gleichgültig, was mit den aus dem Kasten heraustretenden und zu den Endplatten führenden Drahtstücken (*DJ*, *HL* in der Figur der citirten Arbeit p. 584) geschah. Dieselben konnten sogar völlig entfernt werden. Ja, ähnliche Erscheinungen traten schon ein, wenn der obere und untere Draht nur durch eine Wassersäule in einem Glasrohr von mässiger Weite mittelst angehängter Kupferdrahtelectroden an irgend einer Stelle verbunden wurden. Je näher sich die Enden der Kupferdrähte in Wasser gegenüberstanden, um so vollkommener wirkte die Verbindung wie eine metallische Ueberbrückung.

Nicht ganz so aussichtslos erschienen anfangs die Versuche mit Alkohol. Die Schwingungen pflanzten sich in merklichem Betrage durch den mit Alkohol gefüllten Kasten hindurch fort. Dagegen zeigte sich bei der Untersuchung mit den kleinen verschiebbaren „Leydener Flaschen"[2]), dass die Verhältnisse wesentlich anders lagen, als bei den früheren Versuchen. Statt dass nämlich die beiden Hälften des Drahtvierecks diesseits und jenseits der Zuleitungsstelle der Schwingungen je in einer halben Welle schwangen, wenn die Zuleitungsstelle sich in dem Punkte des kleinsten Bolometerausschlages (Indifferenzpunkt) befand, zeigte es sich, dass auf der nicht vom Kasten unterbrochenen, also der Untersuchung zugänglichen Seite, mehrere Minima lagen. Dazu kam, dass bei der Verschiebung der Zuleitungsstelle der Abfall zum Minimum des Bolometerausschlages im Gegensatz zu den früheren Beobachtungen starke Asymetrie zeigte.

1) Arons u. Rubens, l. c. p. 582.
2) Arons u. Rubens, l. c. p. 586.

Die Lage des „Indifferenzpunktes" war deshalb nur schwierig aufzufinden, da die Methode der Schwerlinie[1]) versagte. Versuchte man aus den wenigstens näherungsweise gefundenen Werthen in der früher beschriebenen Weise den „Brechungsexponenten" für Alkohol zu berechnen, so ergaben sich je nach der Länge des von Alkohol umgebenen gebogenen Drahtes im Kasten Werthe zwischen 4 und 14; selbstverständlich kommt denselben keinerlei Bedeutung zu, da dem Rechnungsverfahren die Voraussetzung zu Grunde liegt, dass rechts und links vom „Indifferenzpunkt" eine einzige halbe Welle liegt. Die Erklärung der beschriebenen Erscheinungen — mehrfache mehr oder weniger stark ausgeprägte Minima und Asymetrie im Abfall zum Indifferenzpunkt — finden wir in dem Umstand, dass der mit Alkohol gefüllte Kasten zwar einen Theil der Schwingungen hindurchlässt, einen anderen, nicht unbeträchtlichen Theil dagegen reflectirt, sodass eine Uebereinanderlagerung verschiedener Wellenzüge in der Leitung stattfindet.

Versuche mit festen Körpern.

Wir untersuchten zunächst das Paraffin, da sich dasselbe bequem in geschmolzenem Zustande in den Blechkasten giessen liess, sodass es nach dem Erstarren den vorher lufterfüllten Raum seinerseits völlig ausfüllte. Schon Schiller[2]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass Paraffin je nach der Art der Abkühlung sowohl in den optischen wie in den electrischen Constanten Verschiedenheiten aufweist; auch dem unbewaffneten Auge bieten sich Unterschiede dar; das schnell gekühlte Paraffin erscheint fast durchsichtig, das langsam gekühlte milchweis. Bei den grossen Massen, mit denen wir arbeiteten, kühlte sich das Paraffin sehr langsam ab, sodass sich schliesslich die milchweisse Modification bildete. Während des Ueberganges aus dem flüssigen in den endlichen festen Zustand zeigte das Paraffin aber beim Erstarren innerhalb einer beträchtlichen Zeit auch die durchsichtige Modification. Wir stellten nun der Vollständigkeit

1) Arons u. Rubens, l. c. p. 584.

2) Schiller, Pogg. Ann. 152. p. 535. 1874.

halber unsere Messungen sowohl beim flüssigen, als beim eben erstarrten und bei dem festen milchweissen Paraffin an. Bei der schon oben erwähnten Langsamkeit der Abkühlung konnten wir für jeden Zustand eine grössere Zahl von Beobachtungsreihen erhalten; die Ergebnisse enthält Tab. I (p. 212). Wir fanden bei der Messung der Dielectricitätsconstante nach Schiller's Methode, dass die Dielectricitätsconstante beim flüssigen Paraffin den Werth 1,98 hatte, unmittelbar nach dem Erstarren wuchs dieser Werth auf 2,08, um nach der völligen Abkühlung auf 1,95 herunterzugehen. Einen ganz ähnlichen Gang zeigte die von uns gemessene Fortpflanzungsgeschwindigkeit; doch lehrt ein Blick auf die Tab. I, dass die beobachteten Unterschiede nicht weit über die Abweichungen hinausgehen, welche durch die Fehlergrenze der Methode (fast 1 cm Abweichung vom Mittel) hervorgerufen werden können. Die Uebereinstimmung zwischen den Werthen der Dielectricitätsconstante und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist eine gute. (S. Tab. III.) In der Tabelle sind für die Werthe des optischen Brechungsexponenten die von Schiller mittelst Totalreflexion ermittelten Grenzen angegeben. Die absoluten Werthe der Dielectricitätsconstante des Paraffins fanden wir durchweg grösser als Schiller, obwohl wir nach dessen Methode maassen. Der Grund mag darin zu finden sein, dass wir uns einer günstigeren Condensatorform bedienten, wie sie einer[1]) von uns beschrieben hat, während Schiller Paraffinplatten zwischen die Platten eines Kohlrausch'schen Condensators brachte.

Wir versuchten schliesslich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Paraffin zu bestimmen, indem wir uns Platten von ca. 0,5 cm Dicke gossen und mit diesen in horizontaler Schichtung den Blechkasten füllten. Die Werthe fielen merklich kleiner aus. Dieses Ergebniss wäre mit dem Schiller'schen in Einklang zu bringen, da sich die von uns gegossenen Platten sehr schnell abkühlten. Doch legen wir auf dasselbe keinen Werth, da sich die Paraffinplatten nicht dauernd eben hielten, sodass sich Luftschichten zwischen denselben befanden. Derartige Luftschichten, besonders in der Nähe

1) Arons, Wied. Ann. 25. p. 291. 1888.

der Drähte, haben aber einen bedeutenden Einfluss, wie folgender Versuch lehrt. Ersetzt man an einer Schmalseite des Drahtvierecks (30 cm) den blanken Kupferdraht durch einen solchen in Kautschukisolirung oder führt man dieselbe Länge Kupferdraht durch eine starkwandige Glascapillare, so erhält man sofort eine starke Verschiebung des Indifferenzpunktes. Wir sahen deshalb von weiteren Versuchen mit Paraffinplatten ab und wendeten uns zu Messungen an Glas.

Das Glas galt bisher für ein Material, an welchem sich die Maxwell'sche Beziehung nicht bestätigen liess. Die Dielectricitätsconstanten ergaben sich bei einer ganzen Reihe von Glassorten viel grösser als das Quadrat des optischen Brechungsexponenten. In letzter Zeit sind wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes, wie oben erwähnt, eine Anzahl von Arbeiten erschienen, die durch Messung der Dielectricitätsconstante mittelst sehr schneller Schwingungen der Lösung der Frage näher zu kommen trachteten.

So hat Lecher[1]) Bestimmungen unternommen, die das Ergebniss lieferten, dass mit der Schnelligkeit der Schwingungen die Dielectricitätsconstante wachse; inzwischen haben Cohn und Heerwagen[2]) gezeigt, dass die Lecher'schen Messungen keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen können. J. J. Thomson[3]) gelangt zu dem entgegengesetzten Ergebniss. Nach ihm nimmt der Werth der Dielectricitätsconstante ab, wenn man zu schnelleren Schwingungen vorschreitet. Schliesslich hat es Blondlot[4]) unternommen, eine Entscheidung herbeizuführen. Diese Entscheidung fällt nach Blondlot zu Gunsten von J. J. Thomson aus. Er findet für das von ihm untersuchte Glas die Dielectricitätsconstante $2{,}8 = (1{,}67)^2$, während der optische Brechungsexponent ungefähr 1,51 ist. Auch er schliesst, dass bei Steigerung der Schwingungszahl die Beziehung $\mu = n^2$ gilt, worin μ die Dielectricitätsconstante und n der optische Brechungsexponent ist. Leider ist bei Blondlot nicht angegeben, wie gross die Dielectricitätsconstante des von ihm benutzten Glases sich

1) Lecher, l. c. p. 142.
2) Cohn u. Heerwagen, Wied. Ann. **43**. p. 343. 1891.
3) J. J. Thomson, l. c. p. 1058.
4) Blondlot, l. c.

bei geringeren Schwingungszahlen ergibt; das Fehlen dieser Angabe ist ein ernstlicher Mangel, da schon frühere Beobachter für einzelne Glassorten kleine Werthe der Dielectricitätsconstante auch bei Anwendung niedriger Schwingungszahlen, ja selbst bei Anwendung statischer Methoden gefunden haben.

Unseres Erachtens ist die Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit für electrische Wellen die einzige Methode zur Prüfung der Maxwell'schen Beziehung ($n^2 = \mu$). Eine Möglichkeit, die Dielectricitätsconstante für Wellen von der Periode der Lichtschwingungen zu messen, ist vor der Hand nicht gegeben. Die von uns bestimmte Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist vermuthlich in ausserordentlich weiten Grenzen von der Wellenlänge unabhängig, da die Dispersion wohl zweifellos als ein molecularer Vorgang aufzufassen ist und die molecularen Grössen gegenüber den bisher zur Verwendung gelangten electrischen Wellenlängen nicht ins Gewicht fallen.

Wir haben deshalb für zwei verschiedene Sorten Spiegelglas sowohl die Fortpflanzungsgeschwindigkeit nach unserer Methode, als auch die Dielectricitätsconstante nach der Schiller'schen Methode gemessen; der optische Brechungsexponent wurde so genau als nöthig mittelst des Abbe'schen Refractometers bestimmt. Die Bestimmungen nach unserer Methode wurden genau wie früher ausgeführt; der nämliche Blechkasten wurde mit den Glastafeln (in einem Fall von ca. 7,5 mm, im anderen von ca. 2 mm Dicke) in horizontaler Lage ausgefüllt. Die einzige Veränderung bestand darin, dass die im Kasten befindlichen Drähte von geringerem Querschnitt gewählt wurden, damit die Luftschicht, in welcher sie sich befanden, möglichst dünn war. Die Ergebnisse zeigen übrigens, dass diese Vorsicht kaum nöthig war; es scheint in erster Linie nur erforderlich zu sein, dass die senkrechten Verbindungslinien zwischen oberem und unterem Draht völlig in dem zu untersuchenden Dielectricum verlaufen.

Die Messungen nach der Schiller'schen Methode wurden mit einem Condensator ausgeführt, der im Fall des dünneren Glases aus drei, im anderen Fall aus fünf Metall-

platten bestand, die vertical übereinander lagen. Die oberste und unterste Platte waren stets mit der Erde verbunden, im zweiten Falle auch noch die mittelste; an den übrigen, welche untereinander in Verbindung waren, wurde der Wechsel des Potentials beobachtet.

Die folgenden Tabellen enthalten die Messungen an Paraffin und Glas nach unserer Methode.

Tabelle I.

Dielectricum im Kasten	Lage des Indifferenzpunktes kurzer Draht		Lage des Indifferenzpunktes langer Draht		Electrischer Brechungsexponent n
Luft	91,0 90,9 91,2	91,0	135,5 135,7 135,6	135,6	
Paraffin flüssig	101,2 101,3 101,1	101,2	166,0 167,5 167,3	166,9	$n = \frac{166,9 - 101,2}{135,6 - 91,0} = \mathbf{1,47}$
Paraffin erstarrend	102,5 102,0 102,0	102,2	168,2 168,0 168,7	168,3	$n = \frac{168,3 - 102,2}{135,6 - 91,0} = \mathbf{1,48}$
Paraffin fest	102,5 101,9 102,3	102,2	166,1 166,1 166,4	166,2	$n = \frac{166,2 - 102,2}{135,6 - 91,0} = \mathbf{1,43}$

Tabelle II.

Dielectricum im Kasten	Lage des Indifferenzpunktes kurzer Draht		Lage des Indifferenzpunktes langer Draht		Electrischer Brechungsexponent n
Luft	59,5 57,5 57,5	58,2	93,0 93,3 92,8	93,0	
Glas I	86,2 86,9 86,8	86,6	167,5 168,3 167,0	167,6	$n = \frac{167,6 - 86,6}{93,0 - 58,2} = \mathbf{2,33}$
Glas II	86,7 86,8 86,9	86,8	173,4 173,2 174,0	173,5	$n = \frac{173,5 - 86,8}{93,0 - 58,2} = \mathbf{2,49}$

In einer Schlusstabelle stellen wir die Endergebnisse der vorliegenden Arbeit mit denjenigen der früheren zusammen.

Tabelle III.

Dielectricum	Dielectricitäts-constante μ	$\sqrt{\mu}$	n $\lambda = 6$ m	n $\lambda = 6.10^{-7}$ m
Paraffin flüssig	1,98	1,41	1,47	1.48
Paraffin erstarrend	2,08	1,44	1,48	bis
Paraffin fest	1,95	1,40	1,43	1,53
Glas I	5,37	2,32	2,33	1,51
Glas II	5,90	2,43	2,49	1,53
Ricinusöl	4,67	2,16	2,05	1,48
Olivenöl	3,07	1,75	1,77	1,47
Xylol	2.35	1,53	1,50	1,49
Petroleum	2.07	1,44	1,40	1,45

Physikal. Inst. der Univ. Berlin, Juli 1891.

III. *Ueber die scheinbare Veränderlichkeit des electrochemischen Aequivalents des Kupfers; von J. Vanni aus Rom.*

Zweck der Arbeit.

Der Gebrauch des Kupfervoltameters bietet ohne Zweifel viele Vortheile dar; eben deswegen ist dasselbe schon seit langer Zeit der Gegenstand von Studien gewesen. Von diesen Studien wollen wir nur die neuesten erwähnen, nämlich die von Hammerl[1]), Mascart[2]), Gray[3]), Ryan.[4]) Ein schon von anderen beobachtetes, aber von Gray speciell studirtes Phänomen hatte jedoch in letzter Zeit die erhaltenen Resultate unsicher erscheinen lassen, denn es schien, dass das electrische Aequivalent des Kupfers anstatt unveränderlich und unabhängig von der Electrodenoberfläche zu sein, wie es das Faraday'sche Gesetz verlangt, sich mit diesen Oberflächen, oder, was dasselbe ist, mit der Dichtigkeit des Stromes verändert.

Man erhielt grosse Abweichungen, welche die Beobachtungsfehler bei weitem überstiegen, sodass jedem Werthe von Dichtigkeit des Stromes auf der Kathode ein besonderer Werth des Aequivalents entsprach. Um ein Beispiel davon zu geben, so findet Gray, dass bei einer Temperatur von 12° C. das electrochemische Aequivalent des Kupfers gleich $0{,}0_3 3287$ ist bei einer Stromdichtigkeit von 20 Milliampère pro Quadratcentimeter Kathodenfläche und dass dieser Werth auf $0{,}0_3 3278$ herabgeht bei einer Dichtigkeit von 3,3 Milliampère; ausserdem erhält man noch viel beträchtlichere Veränderungen bei höheren Temperaturen bis zum Werthe von $0{,}0_3 3245$ bei 35° C.

1) Hammerl, Electr. Zeitschr. December 1883.
2) Mascart, Journ. de phys. (2) 1. p. 109. 1882.
3) Gray, Phil. Mag. 22. p. 389. 1886; 25. p. 179. 1888.
4) Ryan, Lum. Electrique 34. p. 330. 1889.

Hr. Gray versichert in seiner Arbeit, dass diese Veränderlichkeit nur scheinbar sein kann, denn das electrochemische Aequivalent des Kupfers muss nach dem Gesetz von Faraday einen einzigen Werth haben. Diesen findet er, man weiss nicht durch welche Betrachtungen, gleich $0{,}0_3 3290$. Er gibt als wahrscheinliche Ursache der Veränderlichkeit die auflösende Wirkung der Kupfervitriollösungen auf das Kupfer an, welche bekanntlich von Hrn. Gore[1]) beobachtet worden ist, aber das ist nur eine Vermuthung und Gray gibt in seiner Arbeit gar keinen experimentellen Beweis für seine Hypothese.

Diesen Beweis zu erbringen ist das Ziel, welches sich der Verfasser dieser Arbeit gesetzt hat. Zu diesem Zwecke wurde in dem physikalischen Institut der Universität Strassburg eine Reihe von Experimenten ausgeführt, aus welchen sich die Frage entscheiden liess, ob in der That die auflösende Wirkung der voltametrischen Lösungen die Ursache der beobachteten Veränderlichkeit sei oder nicht. Ferner, nachdem unter Verwendung reiner Substanzen die wohldefinirten Bedingungen gefunden waren, unter denen das wahre electrochemische Aequivalent des Kupfers bestimmt werden kann, suchte der Verfasser auch diesen Werth zu messen. Dazu wurde das Verhältniss des Aequivalents des Kupfers zu dem des Silbers bestimmt, welches letztere bekanntlich seit den genauen Messungen von F. und W. Kohlrausch[2]) und Lord Rayleigh[3]) mit grosser Sicherheit festgestellt ist

Bericht über die Experimente.

Es wurden bei diesen Versuchen stets zwei Voltameter angewendet, welche hintereinander in denselben Stromkreis eingeschaltet waren. Die beiden als Kathoden angewandten Platten sind aus gutem Handelskupferblech verfertigt und mit electrolytischem Kupfer überzogen. Dieselben sind an den Kanten leicht abgerundet. Der eingetauchte Theil der grösseren Platte hat ca. 58 qcm Oberfläche; jener der zweiten hat 14,5 qcm, d. i. ein Viertel der ersteren. Die Lösungen

1) Gore, Nature, Februar 1883.

2) F. u. W. Kohlrausch, Wied. Ann. **27.** p. 1. 1886.

3) Lord Rayleigh, Phil. Trans. 1884. **2.** p. 411.

sind mit reinem Kupfervitriol hergestellt. Auch die Anoden bestehen aus mit electrolytischem Kupfer überzogenen Kupferplatten. Man kann der Genauigkeit in der Bestimmung der Massen bis auf ein halbes Milligramm sicher sein. Die angewandten Kupfervitriollösungen haben eine Dichte von ca. 1,12; sie weisen bei der Behandlung mit dem zu diesem Zwecke geeigneten Reagens, d. h. mit Dimethyl-Orange, keine Spuren von freier Schwefelsäure auf.

Eine erste Reihe von Experimenten wurde unter den von Gray bezeichneten Umständen, d. h. unter Hinzufügung von ungefähr 1 Proc. concentrirter Schwefelsäure angestellt.

Bekanntlich hat der Zusatz dieser Säure den Zweck, der Bildung basischer Salze an der Oberfläche der erhaltenen Niederschläge vorzubeugen oder dieselben wenigstens zu vermindern. Unter diesen Umständen fand man immer einen beträchtlichen Unterschied zwischen den auf den Kathoden beider Voltameter abgesetzten Massen, und man fand stets auf der Kathode mit grösserer Oberfläche eine geringere Kupfermasse, wie es sein muss, weil den Untersuchungen von H. Gray gemäss der scheinbare Werth des electrochemischen Aequivalents des Kupfers mit der Dichtigkeit des Stromes abnimmt. Diese Experimente bestätigten zugleich die von Gray gegebene Erklärung, da in der That die auflösende Wirkung der Lösungen sich als alleinige Ursache der beobachteten Abweichung herausstellte. Ich habe das auf doppelte Weise bewiesen, erstens indem ich die Intensität der störenden lösenden Wirkung bestimmte und verificirte, ob, wenn man dieselbe berücksichtigt, die Gleichheit der Niederschläge zu erreichen war. Zweitens, indem ich die Umstände zu ermitteln suchte, unter welchen eine solche Wirkung nicht vorhanden ist, oder ausser acht gelassen werden kann, um die voltametrischen Versuche unter diesen Umständen zu wiederholen.

Wir beginnen mit dem ersten Beweise der Thatsache.

Erste Versuchsperiode.

Drei Daniellelemente waren während drei Stunden durch die beiden beschriebenen Voltameter geschlossen. Die Kupfervitriollösung enthielt 1 Proc. freier Schwefelsäure.

Masse des auf der grösseren Kathode abgesetzten
Kupfers . . . . 0,1903 g
auf der kleineren . . . . 0,1960 „

Nach dem Durchgang des Stromes liess man die beiden Kathoden für weitere drei Stunden in den Lösungen. Man fand folgende Ergebnisse:

Masse des von der grossen Kathode aufgelösten Kupfers 9,2 mg
von der kleineren . . . . 3,2 „

Nimmt man an, dass die unter diesen Umständen bestimmte lösende Wirkung die während des Durchgangs des Stromes thatsächlich ausgeübte sei, so hat man:

Masse des auf der grösseren Kathode abgesetzten
Kupfers . . . . 0,1995 g
auf der kleineren . . . . 0,1992 „

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung zwischen den auf diese Art corrigirten Niederschlägen eine sehr befriedigende.

Führen wir noch die Ergebnisse eines anderen mit einem stärkeren Strome und während eines kürzeren Zeitraumes (zwei Stunden) angestellten Versuches an. Temp. 10—11°.

Masse des auf der grossen Kathode abgesetzten
Kupfers . . . . 0,2968 g
auf der kleinen . . . . 0,3010 „

Bei Berücksichtigung der Verluste an Gewicht auf die vorher bezeichnete Art erhält man:

Gewichtsverlust der grossen Kathode . 5,0 mg
„ „ kleinen „ . 1,4 „

Die Masse des thatsächlich vom Strome abgesetzten Kupfers ist folglich auf der grossen Kathode 0,3018 g
der kleinen „ 0,3024 „

Die Uebereinstimmung hält sich, wie man sieht, in den Schranken der bei den Abwägungen möglichen Annäherung.

Zweite Versuchsperiode.

In dieser zweiten Periode wurde, wie gesagt, versucht, die Umstände zu ermitteln, unter welchen die in unseren Experimenten angewandten Lösungen reinen Kupfervitriols auf das auf den Kathoden abgesetzte Kupfer gar keine oder eine zu vernachlässigende Wirkung ausüben. Es wurden

viele Versuche angestellt, theils indem eine grosse Quantität von Kupferspähnen längere Zeit hindurch in der Lösung gehalten wurde, theils indem man die Säure der Lösungen durch einen Zusatz von gut gewaschenem und getrocknetem Kupferhydrat zu neutralisiren suchte; man gelangte jedoch nicht auf sichere Art zum gewünschten Ergebnisse. Als man am Ende beobachtete, dass die Kathodenplatten in einer Lösung von reinem, zweimal umkrystallisirten Kupfersulfat stets eine Gewichtszunahme statt eines Verlustes aufwiesen (was vielleicht einer braunen Schicht, welche sich während des Aufenthaltes der Platte in den Lösungen bildete, zuzuschreiben ist), kam man auf den Gedanken, man könne durch eine in zweckmässigen Proportionen vorgenommene Vermischung der normalen mit der 1 Proc. freie Säure enthaltenden Lösung zum erwünschten Ergebnisse gelangen; und man gelangte dazu, indem man in eine beträchtliche Quantität der normalen Lösung (ca. 1 l) eine sehr geringe Quantität (ca. $^1/_2$ g) der 1 Proc. Schwefelsäure enthaltenden Lösung that. Diese Quantität Schwefelsäure war so gering, dass ihre Gegenwart nicht einmal mittelst Methylorange nachgewiesen werden konnte.

Nachdem auf diese Weise die anzuwendende Lösung ermittelt worden war, wurden die Experimente angefangen, welche den schon angestellten ähnlich eingerichtet wurden; nur wurde, um einen Maassstab der Vergleichung zu erhalten, dem äusseren Stromkreise ein Voltameter mit salpetersaurem Silber beigefügt.

Im Silbervoltameter enthielt die mit reinem Salz hergestellte Lösung 20 Proc. Salz; die Kathode besteht aus einem Platintiegel, dessen Höhe 26 mm und dessen Oberfläche im ganzen 24 qcm betrug. Die Anode besteht aus einem Stabe von reinem Silber, 4 mm dick. Die bezüglich der Behandlung des Niederschlages beobachteten Vorsichtsmaassregeln sind die von F. und W. Kohlrausch und Rayleigh beschriebenen. Das Waschen der Kupferplatten geschah blos mit destillirtem Wasser. Auch bei dieser Behandlung ist es nicht schwer, Flecke oder irisirende Stellen auf der Oberfläche des electrolytischen Kupfers zu vermeiden.

Die Temperatur der Umgebung wechselte während die-

ses Zeitraumes zwischen 12 und 15°. Wir werden zunächst die aus einigen Experimenten hervorgegangenen Werthe angeben, um später die endgültig erhaltenen anzuführen.

1. Experiment.

Dauer 1 Stunde; Temperatur 13,5°. Der Strom von fünf Daniellelementen wird eine Stunde lang durch zwei Kupfer- und ein Silbervoltameter geleitet. Die Kupferkathoden haben 58 bez. 14 qcm Oberfläche. Die in den beiden Voltametern angewandte Lösung ist die bereits bezeichnete; sie hat eine Dichtigkeit = 1,11. Das abgesetzte Kupfer zeigt die gewohnte charakteristische rosige Farbe.

Die Ergebnisse sind folgende:

Masse des auf der grossen Kathode in einer Stunde gesammelten Kupfers . . . . 0,3447 g
auf der kleinen . . . . 0,3449 „
Masse des Silbers . . . . 1,1740 „

Die durchschnittliche Stromstärke während des Experimentes betrug:

$$\frac{1,174}{3600 \times 0,001\,118} = 0,292 \text{ Amp.}$$

Die in den Niederschlägen wahrnehmbaren wie gewöhnlich ermittelten, von der Auflösung herrührenden Gewichtsveränderungen wurden geringer als $0,0_35$ gefunden, d. h. dieselben sind von derselben Ordnung, wie die Fehler der Abwägungen und können folglich vernachlässigt werden. Wenn man für die Kupfermasse einen Durchschnittswerth von 0,3448 g annimmt, erhält man als Verhältniss des Kupfers zum Silber = 0,3448/1,1740 = 0,2937, woraus das electrische Aequivalent des Kupfers abzuleiten ist:

$$= 0,001\,118 \times 0,2937 = 0,0_3 3284 \text{ g.}$$

Die Dichtigkeit des Stromes war:

$$\text{auf der grossen Platte } \frac{292}{58} = 5,$$

$$\text{auf der kleinen } \frac{292}{14} = 21 \frac{\text{Milliamp.}}{\text{qcm}}.$$

Die Ergebnisse eines anderen mit schwächerem Strome und während eines längeren Zeitraumes angestellten Experimentes waren:

Kupfer auf der grossen Kathode 0,3535 g
auf der kleinen . . . . . . 0,3531 „
Silber . . . . 1,2021 „

Durchschnittliche Stromstärke = 0.150 Amp. Mit dem Mittelwerth 0,3533 erhält man:

$$\frac{Cu}{Ag} = \frac{0{,}3533}{1{,}2021} = 0{,}2939,$$

und daraus als electrochemisches Aequivalent des Kupfers:

$$0{,}001\,118 \times 0.2939 = 0{,}0_3 3286.$$

Ein weiterer Versuch wurde angestellt mit einem Strome, dessen Intensität zwischen den beiden bereits angeführten lag. Hierbei war die Masse des Kupfers:

0,2904 g an der grossen Kathode,
0,2900 „ „ „ kleinen „ ,
0.9870 „ Masse des Silbers.

Durchschnittliche Stromstärke:

$$\frac{0{,}9870}{0{,}001\,118 \times 3600} = 0{,}245 \text{ Amp.}$$

Mit dem Mittelwerth des Kupferniederschlages erhält man:

$$\frac{Cu}{Ag} = \frac{0{,}2902}{0{,}9870} = 0{,}2940,$$

folglich: $(Cu) = 0{,}001\,118 \times 0{,}2940 = 0{,}0_3 3287.$

Die von der Lösung auf das electrolytische Kupfer ausgeübte Wirkung kann stets vernachlässigt werden.

Die anderen Experimente sind den vorhergehenden ähnlich und wir führen hier die Ergebnisse an:

Laufende Nr.	Versuchsdauer in Stunden	Durchschnittl. Stromstärke	Masse des Kupfers			Masse des Silbers	Verhältniss	Electr. Aequiv. des Kupfers
			Grosse Platte	Kleine Platte	Mittel			
	h	Amp.	g	g		g		
1	1,00	0,292	0,3447	0,3449	0,3448	1,1740	0,2937	$0{,}0_8 3284$
2	2,00	0,228	0,5396	0,5397	0,5397	1,8360	0,2936	3283
3	2,00	0,221	0,5228	0,5232	0,5230	1,7802	0,2938	3285
4	2,00	0,150	0,3535	0,3531	0,3533	1,2021	0,2939	3286
5	1,00	0,230	0,2717	0,2714	0,2716	0,9251	0,2936	3282
6	1,00	0,245	0,2904	0,2900	0,2902	0,9870	0,2940	3287
							0,2938	$0{,}0_8 3284$

Der durchschnittliche Werth des Verhältnisses Cu/Ag wäre folglich Cu/Ag=0,2938 und das electrochemische Aequivalent des Kupfers wäre $Cu = 0\,0_3 3284$.

Nimmt man für die chemischen Aequivalente die in Landolt und Börnstein's Tabellen angegebenen Werthe, so erhält man:

$$\frac{Cu}{Ag} = \frac{31,59}{107,66} = 0,2934,$$

und folglich: $Cu = 0,001118 \times 0,2934 = 0,0_3 3281$.

Es ist zu bemerken, dass die Aequivalentgewichte Cu und Ag mit einer Unsicherheit von 0,25 bez. von 0,05 behaftet sind und folglich das Verhältniss Cu/Ag auf 0,8 Proc. unsicher ist. Also, wenn man die Zahl 0,001 118 als bis auf eine halbe Einheit der letzten Decimalziffer genau annimmt, findet man, dass der in Vorstehendem angegebene Werth $0,0_3 3281$ bis auf 0,8 Proc. seines Werthes unsicher ist. Die Uebereinstimmung mit dem aus unseren Experimenten abgeleiteten Werthe ist folglich eine befriedigende. Auf Grund der erhaltenen Resultate sind wir daher berechtigt, es für erwiesen zu halten, dass die durch das schwefelsaure Kupfer hervorgebrachte auflösende Wirkung die Ursache der Veränderlichkeit des electrischen Aequivalentes des Kupfers ist.

Wenn man diese auflösende Wirkung vermeidet, werden die in zwei Voltametern von sehr verschiedenen Dimensionen abgeschiedenen Kupfermassen beinahe gleich.

Diese Erklärung stützte sich freilich in der ersten Versuchsreihe noch auf eine Hypothese, welche man nicht streng beweisen konnte, auf die Annahme nämlich, dass die auflösende Wirkung beim einfachen Eintauchen in die Lösung ceteris paribus derjenigen gleich sei, welche man beim Durchgange des electrischen Stromes erhält; aber die Resultate der zweiten Serie, in welcher diese auflösende Wirkung vermieden wurde, heben jeden Zweifel an der Richtigkeit der gemachten Hypothese auf.

Indem ich diesen Bericht schliesse, fühle ich die Verpflichtung, Hrn. Prof. F. Kohlrausch gegenüber meine Dankbarkeit auszudrücken.

Physikal. Inst. Strassburg, Juni 1891.

IV. *Ueber den Ausbreitungswiderstand electrischer Ströme, welche aus der ebenen Endfläche eines Kreiscylinders in einen weiten Raum strömen; von William Shrader.*[1])

Bei der Ohmbestimmung ist es nöthig, den Ausbreitungswiderstand, welcher durch die Verbindung des mit Quecksilber gefüllten Rohres mit den Electrodengefässen hinzukommt, als Correction zu berücksichtigen. Eine obere und untere Grenze dieser Correction ist von Maxwell[2]) und Lord Rayleigh[3]) bei der Betrachtung des Widerstandes eines Leiters, welcher von der cylindrischen Gestalt abweicht, berechnet worden. Eine genaue Bestimmung des Ausbreitungswiderstandes muss vorläufig auf experimentellem Wege gesucht werden. Diese Aufgabe gab mir Hr. Prof. F. Kohlrausch.

Zunächst möchte ich an dieser Stelle Hrn. Prof. F. Kohlrausch und Hrn. Dr. Wiener für ihre freundliche Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank aussprechen.

Geht der electrische Strom aus der ebenen Endfläche eines Kreiscylinders vom Halbmesser a in einen einseitig eben begrenzten Raum über, bezeichnet man mit k' das specifische Leitungsvermögen des Ausbreitungsraumes und ist k dasjenige des Cylinders, so ist der Ausbreitungswiderstand ebenso gross, als wenn man den Cylinder selbst um $n(k/k')a$ verlängern würde, wo n eine Constante ist. Ist der Ausbreitungsraum von derselben Substanz erfüllt, wie der Cylinder, so beträgt die äquivalente Verlängerung na.[4])

Ist dieses der Fall, so ist der Ausbreitungswiderstand Δw der Widerstand eines Cylinders von der Länge na,

---

1) Auszug aus der Dissertation, Strassburg 1891.

2) Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism. 1. § 308.

3) Lord Rayleigh, London Math. Soc. Proc. 7. p. 74. 1875—1876.

4) Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism. 1. § 308.

vom Querschnitte πa^2 und vom specifischen Leitungsvermögen k.

Woher folgende Formel:

$$\Delta w = \frac{n a}{k \pi a^2} = \frac{n}{k \pi a}.$$

Maxwell berechnete die Grenzen:

$$\frac{\pi}{4} < n < \frac{8}{3\pi} \quad \text{oder} \quad 0{,}785 < n < 0{,}849.$$

Lord Rayleigh[1]) hat bewiesen, dass die „Correction für das Ende eines cylindrischen Leiters" kleiner ist als 0,8242 a und zwar glaubt genannter Forscher, dass dieses Resultat der Wirklichkeit sehr nahe komme.

Meine Versuche liefern das experimentelle Ergebniss $n = 0{,}805$.

Experimentell ist dieser Factor n, soviel ich weiss, nur bei Gelegenheit der Ohmbestimmung, einerseits von Mascart, de Nerville und Benoit, andererseits von F. Kohlrausch bestimmt worden, nach Methoden, welche zu ihrem Zwecke genügend waren.

Mascart, de Nerville und Benoit[2]) haben eine etwa meterlange Glasröhre von 1,171 mm Durchmesser mit Quecksilber gefüllt und mit einer in Bezug auf Dimensionen wenig von ihr verschiedenen Glasröhre verglichen. Die Röhre wurde in der Mitte auseinandergebrochen und die beiden Hälften in ein mit Ansatzröhren versehenes Glasgefäss gebracht. Die Theilung wurde successive fortgesetzt, jedesmal mit neuen Glasgefässen obiger Art verbunden und die Widerstandssumme mit genannter Röhre verglichen.

Es ergab sich hierbei Folgendes:

	Röhre I—II	Zunahme
Vor dem Zerbrechen . .	+2,547	
		0,799
1 mal zerbrochen . . .	+3,346	
		0,777
2 " " . . .	+4,123	
		0,869
3 " " . . .	+4,992	
		0,846
4 " " . . .	+5,838	
	Mittel	0,823

Diese Zahl 0,823 ist eine abkürzende Bezeichnung für

1) Lord Rayleigh, London Math. Soc. Proc. 7. 74. 1875—1876.

2) Mascart, de Nerville et Benoit, Résumé d'expériences sur la détermination de l'Ohm etc. 1884. p. 66.

$0{,}0_3 823$ B.A.E., welche gleich dem doppelten Ausbreitungswiderstand für die Röhre I ist. Wird diese Zahl in die Formel $2\varDelta w = 2n : k\pi a$ substituirt und Rücksicht darauf genommen, dass sie in B.A.-Einheiten ausgedrückt ist, so erhält man für n den Werth 0,794.

Bei meinem ersten Verfahren benutzte ich ebenfalls das Zerbrechen einer Capillarröhre unter Quecksilber, aber in einer Anordnung, welche für eine genaue Messung geeigneter ist als die obige.

F. Kohlrausch[1]) benutzte zwei Bechergläser mit Electroden und seitlichen Ansatzröhren von einem Radius $a = 4{,}28$ mm. Auf diesen Ansatzröhren waren in senkrechter Lage quadratische Glasplatten von etwa 12 cm Seite aufgekittet und mit dem Rohrende eben geschliffen. Als Flüssigkeit wurde sehr verdünnte Schwefelsäure gebraucht, von der 1 cmm (bei der Beobachtungstemperatur) einen Widerstand = 150 S.-E. hatte.

Die Methode, welche hier in Anwendung gebracht wurde, ist dieselbe wie diejenige, welche ich bei dem Hartkautschukapparate (s. p. 227 u. ff.) gebrauchte. Der doppelte Ausbreitungswiderstand war $2\varDelta w = 17{,}6$ S.-E. Diesen Werth in $2\varDelta w = 2n : K\pi a$ eingesetzt, gibt $n = 0{,}789$.

Beschreibung der Methode.

Methode mittelst Quecksilber.

Betrachten wir die Formel $\varDelta w = n / k\pi a$ (s. p. 223), so sehen wir, dass der Ausbreitungswiderstand sowohl der Grösse k als auch a umgekehrt proportional ist. Da zuerst Quecksilber in Anwendung gebracht wurde, musste darauf Bedacht genommen werden, durch einen kleinen Werth von a einen messbaren Widerstand zu erhalten. Zur Messung diente die Kohlrausch'sche Methode, „electrische Widerstände unabhängig von Zuleitungswiderständen zu vergleichen.“[2]) Dieses

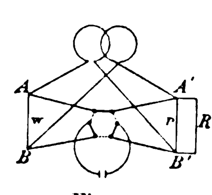


Fig. 1.

1) F. Kohlrausch, Abh. d. k. bayer. Acad. d. Wiss. **16. 3.** p. 25. 1888. Wied. Ann. **35.** p. 718. 1888.

2) F. Kohlrausch, Berl. Sitzungsber. vom 29. März 1883 und

Verfahren gestattet sehr kleine Widerstände bis auf Hunderttausendstel ihres Betrages, nämlich bis auf Zehnmillionstel der Siemens'schen Einheit zu vergleichen.

Die nothwendigen kleinen Abänderungen eines der zu vergleichenden Widerstände wurden dadurch gebildet, dass an den grösseren von beiden ein Stöpselrheostat R als Nebenschliessung angebracht wurde, welcher genau calibrirt war. Man hat dann den Widerstand von r und R nebeneinander gleich $rR./(R+r)$. R ist gross gegen r.

Ist der gesuchte Widerstand $= w$ und bleibt die Galvanometernadel in Ruhe, wenn bei der einen Commutatorstellung R_1, bei der anderen R_2 zugeschaltet ist, dann wird von Uebergangswiderständen unabhängig $w = \frac{1}{2}(r_1 + r_2)$, in welcher Formel:

$$r_1 = \frac{r R_1}{R_1 + r}, \text{ und } r_2 = \frac{r R_2}{R_2 + r}$$

ist. r muss also genähert im Verhältniss zu R bekannt sein.

Der zur Ausführung dieser Methode in Anwendung gebrachte Apparat hat folgende Construction. In einen aus Eisenblech construirten Kasten von geeigneter Form, dessen innere Seite mit einer Schellacklösung angestrichen war, bringt man folgenden Apparat (s. Fig. 2).

Aus gut getrocknetem Buchsbaumholz wurden zwei 3,5 cm breite, 30, resp. 11 cm lange Brettchen A und B, gut

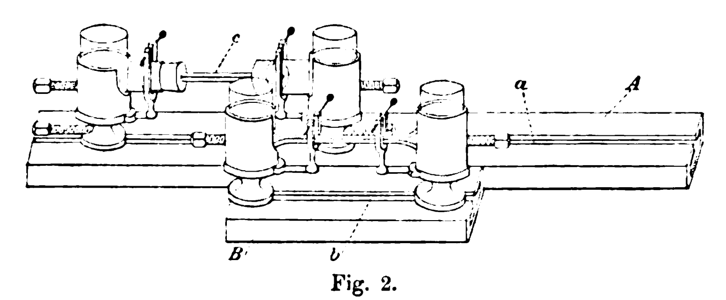


Fig. 2.

aneinander gefügt und die Rinnen a und b in der Mitte der Brettchen eingeschnitten.

Diese Rinnen tragen in der Längsrichtung bewegliche

Wied. Ann. **20.** p. 76. 1883. Der von Strecker gewickelte Differentialmultiplicator hat 2 mal 760 S.-E. Widerstand, Wied. Ann. **25.** p. 450. 1885.

Schieber, auf welchen hohle Holzcylinder befestigt sind. Der eine Holzcylinder trägt zwei, der andere eine Holzschraube. Ferner befinden sich im Holzcylinder des Brettchens *A* kleine, 40 mm hohe und 17 mm weite Glascylinder mit seitlichen Ansatzröhren von 20 mm Länge und 12 mm Durchmesser, welche durch einfach durchbohrte Gummipfröpfe geschlossen werden können. Durch die Durchbohrung dieser Pfröpfe geht ein 50 mm langes Capillarrohr *c*, dessen innerer und äusserer Durchmesser ungefähr 0,5 mm resp. 5,5 mm beträgt.

In gleicher Weise tragen auch die Holzcylinder des Brettchens *B* solche Cylinder; beide Glascylinder sind aber hier durch eine, an sie angeblasene Capillarröhre von ungefähr 54 mm Länge und 0,5 mm innerem Durchmesser fest untereinander verbunden. Gabelförmige Anhängsel, sowie die Holzschrauben der Cylinder halten die Glascylinder derartig fest, dass ein Aufsteigen im Quecksilberbade verhindert wird; jedoch gestatten die unteren Schrauben der Holzcylinder eine Drehung der Glascylinder um ihre verticale Axe, um das Zerbrechen der vor Beginn des Versuches in der Mitte angefeilten Capillarröhre *c* leicht bewerkstelligen zu können. Die beiden Holzbrettchen mit allen Apparaten, welche an ihnen befestigt sind, wurden in den Eisenblechkasten gebracht, an dessen Grunde die seitlichen Wände vorstehende Blechleisten tragen, unter welche die Brettchen geschoben wurden, um den ganzen Apparat beim Eingiessen des Quecksilbers unter Quecksilber zu halten.

Nach dem Zerbrechen der Capillarröhre *c* können die Holzcylinder sammt ihren Glascylindern in der Rinne des Brettchens *A* auseinander geschoben werden.

Zwei Paare Electroden aus Platinblech von etwa 1,8 qcm wurden als Kathoden in einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ($(NO_3)_2Hg_2$) amalgamirt. Die Stärke des Stromes betrug 0,02 bis 0,05 ccm. Das sich hierbei ausscheidende Quecksilber haftet an der Electrode recht gut, sodass beim Abwaschen mit destillirtem Wasser kein Quecksilber abfällt.[1])

---

1) A. Classen, quant. chem. Analyse durch Electrolyse. p. 69. 1886.

Methode mittelst eines Electrolytes.

Die in Anwendung kommende Methode ist die von F. Kohlrausch, die electrische Leitfähigkeit von Electrolyten mit Wechselströmen zu bestimmen. Der Apparat ist wie gewöhnlich nach dem System der Wheatstone'schen Brücke zusammengesetzt.

Zum Zwecke der Erreichung einer grösseren Empfindlichkeit des ganzen Apparates schaltete ich am Brückendrahte symmetrisch zu beiden Seiten der Scala gleiche Widerstände ein und zwar so, dass die Empfindlichkeit ungefähr verzehnfacht wird.

Der Brückendraht ist in 1000 Theile getheilt; sein Widerstand betrug 13,09 S.-E. bei 21,3° C.; die zugeschalteten Widerstände betrugen je 58,75 S.-E. bei 21,3° C. Also ist

$$\frac{w}{R} = \frac{58{,}75 + 0{,}01309\,x}{58{,}75 + 0{,}01309\,(1000 - x)},$$

wenn x die Ablesung am Brückendraht bedeutet.

Um den gesuchten Flüssigkeitswiderstand zu messen, wurde nach den Angaben des Hrn. Prof. F. Kohlrausch folgender Apparat angefertigt (Fig. 3 und 4 im verticalen und horizontalen Durchschnitte in ca. $^1/_8$ nat. Grösse).

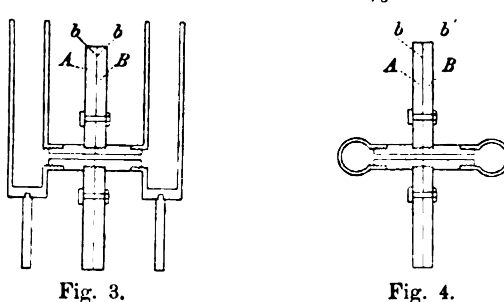


Fig. 3. Fig. 4.

Aus Hartkautschuk wurden zwei quadratische Platten *A* und *B* angefertigt, deren Seiten 24,7 cm und deren Dicken 2,2 cm sind.

Diese beiden Platten wurden mit ihren abgedrehten Flächen fest aneinander gelegt und nun an vier Punkten mit einer senkrechten Durchbohrung von 7 mm Durchmesser versehen.

Hierauf wurden diese vier Durchbohrungen durch gut

passende, cylindrische Stäbe geschlossen, welche mit Stellstiften aus Neusilber und Muttern die Platten fest aneinander drücken lassen. Dann wurde mit einem Durchmesser von 1,9 cm eine fünfte centrale Durchbohrung gemacht und dieselbe mit einem Schraubengewinde versehen.

Nun verfertigte man ebenfalls aus Hartkautschuk zwei Paare cylindrischer Stäbe von 3 cm Durchmesser von einer Länge 5,5, resp. 4,2 cm. Das eine Ende von jedem dieser Stäbe erhielt das Schraubengewinde der centralen Durchbohrung der Platten und zwar von solcher Länge, dass die ebene Endfläche, wenn die Schraube angezogen war, noch eine Spur über die Ebene der Platte hervorragte.

An den beiden anderen Enden dieser Stäbe wurden ebenfalls Schraubengewinde eingeschnitten von einer Länge von 1,3 cm. Ist die Construction so weit vorgeschritten, so werden die Stäbe in die Platten eingeschraubt und central in der Weise durchbohrt, dass der Durchmesser der Durchbohrung der längeren Rohre ungefähr 8 mm, derjenige der kürzeren aber etwa 6 mm beträgt.[1])

Die Durchbohrung der Stäbe beim Aneinanderfügen stellt dann wirklich einen Cylinder dar.

An die Schraubengewinde der Enden genannter Stäbe werden nun zwei cylindrische Hartkautschukgefässe von 18 cm lichter Höhe und 4 cm innerer Weite angeschraubt, in deren Höhlung sich platinirte Platinelectroden von 36 qcm Fläche befinden. Jeder Cylinder trug in seiner Grundfläche einen Stab als Stütze, damit beim Auseinanderziehen der Platten die Hälften des Apparates nicht umfielen.

Den Guss des Hartgummi lieferte Hr. Neddermann, die feinere Arbeit wurde von Hrn. Bosch in Strassburg geleistet.

Der ganze Apparat wurde in einen Trog gestellt, welcher aus glasirtem Thon gefertigt war, eine Länge von 47 cm, eine Breite von 29 cm und eine Höhe von 26 cm besass.

---

1) Ein drittes Röhrenpaar mit Bohrungen von 4 mm Durchmesser konnte leider nicht verwendet werden, weil die Widerstandsbestimmungen daran scheiterten, dass das Telephon kein brauchbar scharfes Tonminimum gab.



Versuche und Resultate.

A. Mittelst Quecksilber.

Betrachtet man die Formel $\Delta w = n/k\pi a$, so sieht man, dass, um die Constante n zu erhalten, ausser Δw man auch k und a zu messen hat. Da mit reinem Quecksilber gearbeitet wurde, so ergab sich k sofort. Der Radius a wurde durch Wägung und mit einem Ocularmikrometer bestimmt.

1. Durch Wägung. Eine $5^1/_2$ mm dicke, gut cylindrische Capillarröhre von 500 mm Länge und einem inneren Durchmesser von etwa 0,5 mm wurde in 50 mm lange Stücke geschnitten. Von jedem dieser Stücke wurde der Durchmesser bestimmt dadurch, dass man einen Quecksilberfaden in die Höhlung brachte und seine Masse m und Länge l, letztere mittelst eines Comparators maass. Der Radius der Röhre ist dann:

$$\sqrt{\frac{m}{\pi l s}},$$

wo $s = 13{,}596 (1 - 0{,}0_3181\,t)$ ist.

Die Längenmessungen wurden sechsmal wiederholt, der Faden jedesmal verschoben und so das Kaliber der Röhre geprüft; die grösste Abweichung vom arithmetischen Mittel betrug $-0{,}07$ mm. Die Capillarcorrection, welche zu dem Gewichte des Quecksilberfadens hinzu addirt werden musste, ist gleich dem doppelten Gewichte des Quecksilbers, welches den Raum zwischen der Oberfläche des Meniscus und deren mittlerer Berührungsebene ausfüllen würde. Die Höhe des Meniscus wurde $= 0{,}08$ mm gefunden. Hieraus und aus dem Halbmesser des Rohres $a = 0{,}26$ berechnet sich das Volumen der genannten Räume:

$$v = {}^1/_2\,\pi h (a^2 - {}^1/_3 h^2) = \pi \,.\, 0{,}04 (0{,}0676 - 0{,}0021) = 0{,}0082 \text{ mm},$$

also beträgt die Capillarcorrection

$$+ 2 \,.\, 0{,}0082 \,.\, 13{,}6 = + 0{,}22 \text{ mg Quecksilber.}$$

Diese Correction ist in nachfolgender Tabelle bereits berücksichtigt.

Tabelle I.

Röhre Nr.	Masse des Hg-Fadens	Länge des Hg-Fadens	Temperatur	Radius	Mittel
	mg	mm		mm	mm
I.	41,28	14,37	18,6°	0,2598	0,2601
	60,41	20,93	18,0	0,2604	
II.	44,58	15,39	18,0	0,2608	0,2611
	53,24	18,31	18,5	0,2613	
III.	47,96	16,67	18,7	0,2600	0,2603
	53,37	18,46	18,4	0,2606	
IV.	35,91	12,17	18,6	0,2633	0,2630
	58,69	19,98	18,9	0,2627	
V.	49,25	16,90	19,0	0,2617	0,2614
	45,31	15,63	19,0	0,2610	
VI.	55,98	19,40	18,6	0,2604	0,2602
	42,41	14,74	19,0	0,2600	
VII.	39,17	13,64	18,9	0,2597	0,2608
	49,17	16,86	19,1	0,2618	
VIII.	57,10	19,98	18,6	0,2591	0,2581
	38,27	13,61	18,8	0,2570	

2. Mittelst Ocularmikrometers. Die Capillarröhren waren in der Mitte angefeilt und während des Versuches auseinander gebrochen worden.

Die Trommel des Mikrometers war in sechzig gleiche Theile getheilt. Ein solcher Scalentheil genau gemessen und zwar durch Vergleichung mit einer in $^1/_{20}$ mm getheilten Scala, entsprach einer Verschiebung des Fadens um $0{,}0_3 1220$ mm.

Die Capillarröhren wurden bei diesen Messungen so mit dem Mikrometer verbunden, dass eine Verschiebung der Röhren gegen das Mikrometer ausgeschlossen war.

Das Mikrometer war mit zwei Fäden *a* und *b* versehen. Zuerst wurde auf *a* eingestellt und abgelesen; hierauf wurde auf Faden *b* eingestellt und ebenfalls abgelesen. Aus den beiden Differenzen der tangentialen Stellungen wurde das arithmetische Mittel genommen. Aus sechs Durchmessern nahm man das arithmetische Mittel und multiplicirte dasselbe mit dem Scalenwerthe. Bei allen diesen Messungen wurde darauf Bedacht genommen, dass man nicht die Kreisperipherie mit der Peripherie des Schattens verwechselte. Als Merkmal dafür mag die Thatsache dienen, dass das Schattenbild, wenn der Faden herantritt, seine Kreisgestalt verliert, während der Faden die wirkliche Kreisfläche in einem Punkte berührt. Der grösste Ablesungsfehler betrug 3,7 Scalentheile.

Tabelle II.

Röhre Nr.	Mikrometerablesung eine Hälfte	Mikrometerablesung andere Hälfte	Mittel	Radius	Radius durch Wägung	Hauptmittel
	p	p	p	mm	mm	mm
I.	423,9	423,3	423,6	0,2584	0,2601	0,2593
II.	424,6	425,4	425,0	0,2593	0,2611	0,2602
III.	425,3	424,4	424,9	0,2592	0,2603	0,2598
IV.	430,0	428,4	429,2	0,2618	0,2630	0,2624
V.	423,6	427,2	425,4	0,2595	0,2614	0,2605
VI.	427,0	427,4	427,2	0,2606	0,2602	0,2604
VII.	428,6	427,6	428,1	0,2611	0,2608	0,2610
VIII.	425,0	424,4	424,7	0,2591	0,2581	0,2586

Widerstandsmessungen. — Nachdem der auf p. 225 u. ff. beschriebene Apparat am Grunde des Eisenblechkastens befestigt ist, füllt man das ganze mit reinem Quecksilber, sodass die Quecksilberhöhe überall gleich ist.

Der Widerstand in dem Glasgefäss der Rinne *b*, welcher als Vergleichswiderstand diente, wurde durch Vergleichung mit 0,2 S.-E. an einem calibrirten Rheostaten bestimmt. Die Widerstände wurden in denselben constanten Stromkreis hintereinander geschaltet und durch Abzweigung mit einem Galvanometer von sehr grossem Widerstande verbunden.

Vor dem Auseinanderbrechen der Capillarröhre wurde eine Messung des Widerstandes in der Capillarröhre *c* vorgenommen (vgl. p. 225). Nun werden, sobald die vorher angefeilte Capillarröhre zerbrochen ist, die cylindrischen Glasgefässe auseinandergezogen. Dabei wächst der Widerstand zunächst. Von etwa 1 cm Abstand an konnten die beiden Glasgefässe beliebig auseinander gezogen werden, ohne dass sich der Ausbreitungswiderstand merklich veränderte; auch zeigte es sich, dass eine Drehung der Glasgefässe um ihre verticale Axe keine Veränderung des Widerstandes herbeiführte, so lange die Drehung nicht grösser ist als etwa 45°.

Der Strom hat hier zweimal den Ausbreitungswiderstand Δw zu überwinden. Der ganze Widerstand sei $= w'$, dann ist $w' - w = 2\Delta w$. Zum Zwecke der Wiederholung dieser Messung musste natürlich der Apparat wieder aus dem mit Quecksilber gefüllten Eisenblechkasten derartig herausgenommen werden, dass eine Berührung des Quecksilbers mit den

Händen unterbleibt. Es wird hierauf eine neue Capillarröhre eingesetzt u. s. w.

Resultate. — Erste Gruppe; Versuch I bis VI: Der mittelst Abzweigung gemessene Vergleichswiderstand r betrug 0,2550 S.-E. bei 21,1°, als Mittel von zehn Bestimmungen. Die grösste Abweichung vom Mittel = 0,001 S.-E. würde in der Constanten n einen Fehler von 1 Proc. verursachen. Zweite Gruppe; Versuch VII und VIII. Der Apparat und das Quecksilber wurden gereinigt; es wurden neue und frisch amalgamirte Platinelectroden eingefügt, deren Flächen etwas grösser waren als diejenigen der früher gebrauchten. Der Vergleichswiderstand betrug $r = 0{,}2500$ S.-E. bei 19,3°. Dieser kleinere Widerstand erklärt sich aus der Anwendung der grösseren Electroden.

Wiederholte Widerstandsbestimmungen vor und nach dem Auseinanderbrechen der Capillarröhre stimmten bis auf einen Unterschied in der sechsten Decimalstelle überein.

Der electrische Strom wurde von einem Smee-Element mit schwacher Säure geliefert. Die Wärmeentwickelung des Stromes war also sehr gering.

Die Versuche II und III wurden zur Bestimmung des Werthes der Constanten n nicht benutzt, weil beim Auseinanderbrechen der Capillarröhren unter Quecksilber die beiden Capillarröhrenhälften von dem Quecksilber an die Niveauoberfläche gedrückt wurden. Dagegen gelang das Auseinanderbrechen der Röhren unter Quecksilber in den übrigen Versuchen in befriedigender Weise.

Wie sich nach Beendigung der Versuche herausstellte, waren bei den Versuchen I, V, VI und VIII die Bruchflächen gut eben geworden, bei den Versuchen IV und VII dagegen nicht so gut.

Die Wanddicke der Capillarröhren betrug 2,5 mm. Um nun zu prüfen, ob die Glasröhre eine hinreichende Dicke besitze, um das Zurückbiegen der Stromlinien nicht merklich werden zu lassen, wurden zwei quadratische Glasscheiben derartig eingefügt, dass in ihre centralen Durchbohrungen die Capillarröhrenhälften genau einpassten. Die Versuche lieferten dasselbe Resultat wie ohne Platte.

Das arithmetische Mittel für n aus I, V, VI und VIII

ist 0,801 (s. Tab. IV,), dasjenige aus IV und VII ist 0,817. Mit Rücksicht auf die erwähnten ungünstigen Verhältnisse bei IV und VII gebe ich letzterem Werth nur $^1/_4$ des Gewichtes des ersten und erhalte dann als Mittel $n = 0{,}804$.

Zusammenstellung aller bei den Quecksilberversuchen erhaltenen Grössen.

Tabelle III. (Temp. s. Tab. IV.)

1889	Röhren	Commutatorstellung	r	Vor dem Zerbrechen: Rheostat R	Vor dem Zerbrechen: $\frac{r \cdot R}{R + r}$	Mittel w	Nach dem Zerbrechen: Rheostat R	Nach dem Zerbrechen: $\frac{r \cdot R}{R + r}$	Mittel w'
			S.-E.						S.-E.
Mai 27	I	*A*	0,2550	8,2	0,247 309	0,247 258	11,22	0,249 333	0,249 268
		B		8,09	0,247 207		10,96	0,249 202	
„ 31	II	*A*		6,96	0,245 987	0,245 968	9,0	0,247 974	0,247 936
		B		6,93	0,245 949		8,9	0,247 897	
„ 31	III	*A*		25,73	0,252 497	0,252 442	114,4	0,254 432	0,254 393
		B		24,63	0,252 387		100,4	0,254 354	
Juni 1	IV	*A*		5,44	0,243 582	0,243 542	6,67	0,245 610	0,245 562
		B		5,40	0,243 501		6,60	0,245 514	
„ 1	V	*A*		7,20	0,246 277	0,246 218	9,38	0,248 251	0,248 201
		B		7,10	0,246 159		9,24	0,248 151	
„ 1	VI	*A*		17,31	0,251 298	0,251 244	37,74	0,253 288	0,253 241
		B		16,81	0,251 189		35,75	0,253 194	
Juli 24	VII	*A*	0,2500	7,45	0,241 883	0,241 914	10,02	0,243 914	0,243 938
		B		7,51	0,241 945		10,10	0,243 961	
„ 25	VIII	*A*		11,20	0,244 541	0,244 565	17,75	0,246 547	0,246 570
		B		11,30	0,244 588		18,10	0,246 594	

Tabelle IV.

Röhren	w'	w	$w' - w = 2 \Delta w$	Radius a	Temp. Hg	Leitungsvermögen k[2]	Constante $n = \pi a \Delta w k$	
				mm				
I	0,249 268	0,247 258	0,002 010	0,2593	19,8°C.	982	0,804	
II	0,247 936	0,245 968	0,001 968	0,2602	19,1	983	. . . .	0,791[1]
III	0,254 393	0,252 442	0,001 951	0,2598	21,1	981	. . . .	0,781[1]
IV	0,245 562	0,243 542	0,002 020	0,2624	20,0	982	(0,818)[1]	
V	0,248 201	0,246 218	0,001 983	0,2605	21,1	981	0,796	
VI	0,253 241	0,251 244	0,001 997	0,2604	21,8	980	0,801	
VII	0,243 938	0,241 914	0,002 024	0,2610	18,7	983	(0,816)[1]	
VIII	0,246 571	0,244 565	0,002 006	0,2586	19,0	983	0,801	

1) S. p. 232.

2) $1/k$ ist als der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 mm Länge und 1 qmm Querschnitt in Siemens'schen Einheiten einzusetzen. Also ist für 0° $k = 1000$ und für t^0 $k = 1000 - 0{,}90\, t$.

Aus I, V, VI, VIII Mittel	= 0,801	Gewicht 4
„ IV, VII „	= 0,817	„ 1
Mittel n	= **0,804**	

als Werth der Constanten aus den Quecksilberversuchen.

B. Mittelst eines Electrolytes.

Durchmesser. — Die Messungen der Radien der Hartkautschukröhren wurden hier mittelst des Helmholtz'schen Ophthalmometers[1]) vorgenommen. Dasselbe wurde genau calibrirt und zwar so, dass eine Genauigkeit bei einer Ablesung bis auf 0,01 mm festgestellt wurde.

Man benutzt hierbei die Formel:

$$x = 2h\frac{\sin(\alpha - \beta)}{\cos\beta},$$

in welcher Formel h die Dicke der Platte des Instrumentes, α der Einfalls- und β der Brechungswinkel und x die Grösse des zu messenden Gegenstandes ist. Man muss also die Constanten und $i = \sin\alpha/\sin\beta$ kennen. Es wurde daher der Winkel α gemessen, um welchen man drehen musste, um jeden Theilstrich eines genauen, in Millimeter getheilten Maassstabes auf den nächsten, den je zweiten u. s. w. einzustellen.

Auf diese Weise erhält man eine Gruppe von Werthen für i und h, aus welchen die Constanten i und h nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurden. Es ergaben sich hierbei folgende Werthe: $h = 4{,}3888$ mm und $i = 1{,}6332$.[2])

Die Röhren müssen vor den Messungen so aufgestellt werden, dass ihre Axe mit der Axe des am Instrumente befindlichen Fernrohrs sich deckt, wobei die Entfernung des Instrumentes von den Röhren keine Rolle spielt. Die Ablesungen wurden an beiden Kreisen des Instrumentes, ausserdem aber nach der anderen Richtung vorgenommen, sodass

1) H. v. Helmholtz, Physiol. Optik. p. 8.

2) Im Nachfolgenden sind die an dem Maassstabe beobachteten Werthe mit den aus der Formel mit den Constanten 4,3888 und 1,6332 berechneten zusammengestellt.

Ablesung	0	16,2	30,7	42,7	52,6	61,1	69,0°.
Beobachtet	0,000	1,000	2,000	3,002	4,002	5,002	6,002 mm.
Berechnet	0,000	0,988	1,997	3,008	4,005	4,991	6,003 mm.

zweimalige tangentielle Einstellung erforderlich war. Aus diesen zwei Einstellungen wurde das arithmetische Mittel genommen.

Man mass acht, bez. zwölf Durchmesser. Da das Ophthalmometer so eingerichtet ist, dass man mit ihm nur Durchmesser von höchstens 7,5 mm messen kann, so wurde die etwa 8 mm weite Hartkautschukröhre I mittelst eines Coconfadens in zwei Theile getheilt.

In folgender Tabelle stehen unter Röhre I in der ersten und dritten Columne die abgelesenen Grade der beiden Theile, in der zweiten und vierten die den Graden entsprechenden Millimeter und in der fünften die Summe der Millimeter.

Tabelle V.

Röhre II.

Ablesung	Ablesung
69,0°	68,9°
69,2	68,9
68,7	68,9
68,9	68,9
69,2	68,9
69,2	68,4
69,1	68,7
69,3	68,9
69,08	68,81

Mittel 68,94°;
$2a = 5{,}995$ mm.

Röhre I.

	mm		mm	mm
53,1°	4,060	57,5°	4,559	8,619
57,0	4,501	51,8	3,919	8,420
52,8	4,027	56,2	4,408	8,435
49,5	3,676	59,3	4,772	8,448
55,8	4,362	53,4	4,092	8,455
48,7	3,593	60,2	4,881	8,474
48,9	3,614	59,8	4,833	8,447
52,9	4,038	56,1	4,397	8,435
43,6	3,092	64,2	5,379	8,471
47,0	3,422	61,7	5,065	8,487
58,9	4,845	49,2	3,645	8,490
55,7	4,351	54,0	4,159	8,518
				$2a = 8{,}474$

Widerstandsmessungen. Der Apparat wurde in den grossen Trog gebracht, welcher mit einer 3,6procentigen wässerigen Lösung von $KHSO_4$ gefüllt war. $KHSO_4$ wurde deshalb gewählt, weil dasselbe einen sehr kleinen Temperaturcoëfficienten besitzt.[1]) Der Trog wurde mit dieser Flüssigkeit so gefüllt, dass nur noch 5 mm von den Hartkautschukplatten aus der Flüssigkeit herausragten. Der ganze Apparat wurde mittelst Wasser vor jeder Versuchsreihe sorgfältig gereinigt, auch wiederholt mit $KHSO_4$ vorgespült.

Vor einer Messung wurde die Flüssigkeit sorgfältig umgerührt und sie war immer, so weit es möglich war, zugedeckt.

Die Messungen, welche in analoger Weise wie bei den

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6.** p. 150. 1879.

Quecksilberversuchen verlaufen, wurden hier in der Weise vorgenommen, dass die Hälften des Apparates zuerst auf etwa 28 cm voneinander entfernt sind, dann aber fest aneinander geschraubt werden. Um rasch zu verfahren, war es nöthig, die Flüssigkeit mit den Händen zu berühren.

Der Widerstand bei entfernten Hälften sei $= w'$ und bei aneinander gedrückten Hälften $= w$; dann ist auch hier $2\Delta w = w' - w$.

Die Röhrenhälften mit grösserem Durchmesser konnten von ihrem grössten Abstande bis auf eine Entfernung von etwa 18 cm und diejenige mit kleinerem Durchmesser bis auf 24 cm einander genähert werden, ohne dass sich der Widerstand hierbei merklich änderte; ebenso blieb derselbe unverändert bei seitlichen Drehungen bis zu etwa 45°.

Resultate.

Auch diese Versuche bieten bei ihrer Ausführung grosse Schwierigkeiten und es bedurfte einer förmlichen Einschulung in der Handhabung des Apparates, bis diejenige Uebung erlangt war, welche erforderlich ist, um die beiden Hälften des Apparates rasch genug aneinander zu schrauben und wieder die Vereinigung aufzuheben und die Hälften in passende Entfernung zu bringen.

Die Schnelligkeit der Ausführung war in Bezug auf die Temperaturverhältnisse nothwendig. Das Thermometer wurde dem Apparate so viel als möglich genähert. Der grösste Ablesungsfehler war $\pm 0{,}01°$.

Die Rheostatenwiderstände sind für ihre bezüglichen Temperaturen corrigirt. Der grösste Ablesungsfehler an der Brückenwalze betrug 0,2 Scalentheile, entsprechend einem Fehler von $\pm 0{,}05$ S.-E. im Widerstande.

Die Widerstände w' in den Tabellen auf p. 237 und 238 wurden auf die Temperatur von w reducirt. Der Temperaturcoëfficient der Flüssigkeit wurde, weil die Versuche geraume Zeit in Anspruch nahmen, zeitweise neu bestimmt und stellte sich als constant heraus.

Bei den letzten Versuchen war es nöthig, neue Flüssigkeitsmengen zuzusetzen. Die neu hinzugesetzte Flüssigkeit war etwas verdünnter als die zuerst gebrauchte.

Der Temperaturcoëfficient $1/k_{18} . dk/dt$ betrug 0,00736 für 22,2° und 0,00993 für 16,9°. Die zwischenliegenden Werthe interpolirt man hinreichend genau linear.

Die Widerstandscapacitäten (Hg 0°) der Röhren waren $\gamma_I = 0,002\,153$, bez. $\gamma_{II} = 0,03145$. γ_I und γ_{II} werden benutzt, um das jedesmalige Leitungsvermögen k in der Formel $\Delta w = \pi a k n$ zu berechnen, nämlich $k = \gamma_I / w_I$ und $k = \gamma_{II} / w_{II}$.

Dass die Werthe der Constante n in der Hartgummiröhre mit 6,037 mm Durchmesser kleiner sind als diejenigen bei der Röhre mit 8,492 mm Durchmesser, hat wahrscheinlich seinen Grund darin, dass die beiden Hälften mit kleinerem Durchmesser bei ihrem Zusammenfügen nicht ein so vollkommenes Ganzes bilden, wie die beiden Hälften der Röhre mit grösserem Durchmesser. Von dem guten Schluss der letzteren habe ich mich zur Genüge überzeugt.

Tabelle VI.

Hartkautschukröhre I. Radius $a = 4,237$ mm.

1890	Temp.	w'	w	$w' - w = 2\Delta w$	$k . 10^6$	$n = \pi a k \Delta w$	n Mittel
		S.-E.	S.-E.	S.-E.			
Aug. 12	20,90°	393,21	372,20	21,01	5784	0,809	
	20,90	393,19	372,06	21,13	5786	0,814	
	20,94	393,03	371,96	21,07	5788	0,812	0,811
	20,97	393,00	371,91	21,09	5789	0,813	
	21,00	392,83	371,84	20,99	5790	0,809	
„ 13	21,30	392,02	371,13	20,89	5801	0,807	
	21,38	391,77	370,83	20,94	5806	0,809	0,810
	21,42	391,71	370,67	21,04	5808	0,813	
„ 15	19,95	399,51	378,20	21,31	5692	0,807	
	19,97	399,33	377,89	21,44	5697	0,813	0,809
	20,03	399,15	377,85	21,30	5698	0,808	

Mittel: $n = 0,810$.

Tabelle VII.

Hartkautschukröhre II. Radius $a = 2,998$ mm.

1890	Temp.	w'	w	$w' - w = 2\Delta w$	$k . 10^6$	$n = \pi a k \Delta w$	n Mittel
		S.-E.	S.-E.	S.-E.			
Aug. 12	20,94°	572,59	543,09	29,50	5791	0,804	
	20,98	572,34	543,15	29,19	5790	0,796	0,797
	21,04	572,13	543,04	29,09	5791	0,793	
	21,10	571,93	542,75	29,18	5794	0,796	

1890	Temp.	w'	w	$w'-w = 2\Delta w$	$k \cdot 10^6$	$n = \pi a k \Delta w$	n Mittel
		S.-E.	S.-E.	S.-E.			
Aug. 13	20,97	572,94	543,66	29,28	5784	0,798	
	21,02	572,73	543,61	29,12	5785	0,793	
	21,08	572,38	543,26	29,12	5789	0,794	0,795
	21,13	572,27	543,16	29,11	5790	0,794	
	21,17	572,18	542,96	29,22	5792	0,797	

Mittel: $n = $ **0,796.**

Röhre I: Mittel: 0,810 Gewicht 1.
" II: " : 0,796 " $^1/_2$.

Das Hauptmittel ist $n = \mathbf{0,805}$

als Werth der Constante n aus den Versuchen mit $KHSO_4$.

Die Versuche mit Quecksilber hatten zufällig fast genau denselben Werth gegeben, nämlich $n = 0,804$.

Also ist der Ausbreitungswiderstand aus einer kreiscylindrischen Röhre vom Radius a äquivalent gefunden worden einer Verlängerung der Röhre um $0,805\,a$.

Die etwaige Correction zu berechnen, welche mein Resultat wegen des Umstandes erfordert, dass der wirkliche Ausbreitungsraum nicht unendlich gross war, ist mir nicht gelungen. In den genau mitgetheilten Verhältnissen der Versuche würde das Material hierfür zu finden sein.

Physik. Inst. der Univ. Strassburg i. E., Mai 1891.

V. *Ueber den Angriff von Glas durch Wasser und eine electrische Methode zur Bestimmung desselben; von Emanuel Pfeiffer.*

(Hierzu Taf. III Fig. 1.)

§ 1. Einleitende Bemerkungen.

Einer der Hauptgesichtspunkte, von welchen aus die Brauchbarkeit einer Glassubstanz zu einem bestimmten Zwecke zu beurtheilen ist, liegt in der Frage nach dem Verhalten derselben gegenüber der Einwirkung verschiedener chemischer Reagentien. Von den hierbei ins Auge zu fassenden Substanzen ist hier wohl eine der wichtigsten das Wasser, was schon aus dem Umstande hervorgeht, dass dessen Einwirkung auf das Glas der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und Abhandlungen gewesen ist. Für bestimmte Glassorten fällt geradezu die allgemeine Frage nach dem Einfluss chemischer Reagentien überhaupt mit der specielleren nach der Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung des Wassers zusammen. So wird beispielsweise in einem mir bekannten Falle das zu optischen Instrumenten zu verwendende Glas auf seine chemische Festigkeit einfach dadurch geprüft, dass man eine vorgeschriebene Menge der zu prüfenden Substanz in fein pulverisirtem Zustand mit einer gewissen Wassermenge mischt, das Ganze auf eine bestimmte Temperatur bringt und nachsieht, ob sich nach einer bestimmten Zeit alkalische Reaction nachweisen lässt. Glas, bei dem dies nicht möglich ist, wird als brauchbar betrachtet.

Dieser rohe qualitative Versuch lässt deutlich das Bedürfniss hervortreten, die Gläser nicht blos in taugliche und untaugliche zu trennen, sondern die Löslichkeit derselben in Wasser durch *genaue Messmethoden quantitativ* festzustellen, und auf diese Weise die Güte der Gläser für den vorliegenden Zweck durch numerische Angaben zu präcisiren. Entsprechend der hohen Bedeutung, welche eine solche ziffernmässige Einordnung der verschiedenen Glassubstanzen in

eine Reihe für wissenschaftliche und praktische Bedürfnisse besitzt, liegen zahlreiche mehr oder weniger gelungene Versuche vor, dem Gegenstande näher zu treten. Es ist nicht meine Absicht, eine erschöpfende historische Uebersicht der vorhandenen Arbeiten zu geben, da meine Betrachtungsweise, wie sie im Folgenden auseinander zu setzen ist, gänzlich von den bisherigen verschieden ist. Nur auf einige, für meine Zwecke wichtige Arbeiten werde ich gelegentlich zu sprechen kommen.

Die zwei bisher zur Ermittelung der Löslichkeit des Glases benutzten Methoden bieten sich von selbst dar: entweder bestimmt man den Substanzverlust des Glases bei der Wassereinwirkung durch Wägung, oder man verschafft sich die ins Wasser übergegangenen Bestandtheile durch chemische Analyse der entstandenen wässerigen Lösung. Beide Methoden sind auch des öfteren zur Verwendung gekommen. Zur Würdigung beider Methoden sind folgende Umstände ins Auge zu fassen.

Zunächst ist die Löslichkeit des Glases, namentlich in seinen besseren Vertretern, eine sehr schwache. Sie nimmt mit abnehmender Temperatur — wie aus meinen später zu besprechenden Ergebnissen hervorgeht — ungemein rasch ab. Doch konnte ich mit Hülfe meiner Methode selbst noch bei 0° eine allerdings äusserst minimale Auflösung constatiren. Um von der Grössenordnung der in Frage kommenden Glasmengen vorerst eine Vorstellung zu geben, greife ich aus meinen späteren Resultaten eine Zahl heraus. Bei der von mir untersuchten Glassorte gibt bei 20° 1 qcm Glasoberfläche in der Stunde 1—2 Milliontel Milligramm Substanz ab. Die Kleinheit dieser Grössen lässt es erklärlich erscheinen, dass man sich bisher bei tieferen Temperaturen meist mit blossen Schätzungen zufrieden gab, während man bei genaueren Messungen sich eine recht hohe Temperatur — meist 100° — heraussuchte. Auch dann war man noch gezwungen, um wenigstens zu einigermaassen grösseren Substanzmengen zu gelangen, für recht grosse Glasflächen zu sorgen, deren Grösse natürlich die gelösten Substanzen proportional sind. Vielfach benutzte man deswegen das Glas als mehr oder minder feines Pulver; allein

es handelt sich nicht blos um Herstellung grosser Glasflächen, sondern auch um deren Messung; denn ohne die Kenntniss der wirksamen Fläche haben die Resultate eine sehr relative Bedeutung.

In einer neueren umfangreichen Arbeit, welche wichtige Aufschlüsse über die Art der Einwirkung von Wasser auf die verschiedenen Glassorten ergibt, haben sich Mylius und Förster[1]) dadurch eine Vorstellung von der Glasfläche zu verschaffen gesucht, dass sie das Glas zerkleinerten und durch Siebe auf ein gewisses Korn brachten. Gleichen Raumtheilen solcher Körner entsprechen ungefähr gleiche Oberflächen. Von der so wichtigen absoluten Grösse der Oberflächen machten sie sich einen angenäherten Begriff durch jedesmaliges Abzählen der Tausende von Körnern. Aber selbst durch diese äusserst mühevolle Arbeit bekamen sie unter der Annahme, dass die Fragmente Kugeln seien, nur einen unteren Grenzwerth für die Oberfläche, welche in Wahrheit jedenfalls beträchtlich grösser war. Sie bemerken auch selbst, dass die Unsicherheit in der Bestimmung der Oberfläche eine Hauptfehlerquelle ihrer Bestimmungen war.

Es liegt aber ein nach meinem Dafürhalten viel ernsteres Bedenken gegen derartige Bestimmungen vor. Es ist offenbar ein grosser Unterschied, ob man eine polirte Spiegelscheibe und Glaslinse im ganzen, oder in kleine Stücke zerstossen dem Angriff des Wassers aussetzt. Die Cohäsionsverhältnisse und die Oberflächenbeschaffenheit sind in beiden Fällen jedenfalls sehr verschieden und demnach auch die Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung des Wassers. Man misst also etwas anderes, als das, worauf es thatsächlich ankommt.

Selbstverständlich liegen nicht minder grosse Schwierigkeiten bei beiden Methoden in der quantitativen Ermittelung der gelösten Substanz wegen ihrer Kleinheit. Bei der Wägung können zufällige, wenn auch ganz geringe Substanzenverluste aus fremden Ursachen die Resultate gänzlich fälschen. Auch die chemische Analyse bietet aus demselben Grunde

1) Mylius u. Förster, Ber. d. deutschen chem. Ges. 22. p. 1092. 1889.

bedeutende Schwierigkeiten dar, so schwanken bei Mylius und Förster die angegebenen Werthe bis zu 30 Proc. Für die härteren Gläser ist nach ihrer eigenen Angabe die eingeschlagene Methode wegen ihrer Unempfindlichkeit nicht mehr brauchbar.

§ 2. Darlegung der Messmethode.

Es handelt sich nach den obigen Erörterungen darum, eine Methode von solcher Empfindlichkeit zu finden, dass man auch mit kleineren Oberflächen auskommen kann, woraus sich ergibt, das Glas in der Gestalt zu verwenden, in der es praktisch benutzt wird und nicht in pulverisirtem oder wenigstens stark zerkleinertem Zustand. Weiter ist es wünschenswerth, das Glas nicht blos bei hoher Temperatur zu untersuchen, sondern bei derjenigen, der es thatsächlich bei seiner Benutzung ausgesetzt ist; dies ist meistens die natürliche Lufttemperatur.

Nun ist seit den Arbeiten von F. Kohlrausch über die electrische Leitungsfähigkeit der Electrolyte in wässeriger Lösung bekannt, dass man in der Grösse des electrischen Leitungsvermögens des reinen Wassers ein äusserst empfindliches Kriterium besitzt für seinen Gehalt an Verunreinigungen electrolytischer Natur. Beimengungen zum Wasser, welche nach den gewöhnlichen chemischen Methoden absolut unmessbar sind, treten in der Erhöhung der electrischen Leitungsfähigkeit mit grosser Schärfe zu Tage. Es liegt deshalb der Gedanke nahe, auf die bei der Berührung von Glas und Wasser ins letztere übergegangenen Substanzmengen dadurch Schlüsse zu ziehen, dass man die infolge der Berührung eingetretene Zunahme der electrischen Leitungsfähigkeit sich verschafft.

Es ist nun zunächst — von der praktischen Ausführung solcher Versuche einstweilen abgesehen — zu untersuchen, ob derartige Schlüsse überhaupt möglich oder zulässig sind. Um die Verhältnisse übersichtlich zu gestalten, nehmen wir zunächst an, wir hätten eine *bestimmte Glassorte*, von der verschiedene Stücke bei einer gegebenen Temperatur zu untersuchen sind. Da die Oberflächen und die angewandten Wassermengen bei den einzelnen Versuchen verschieden sind,

so werden die in einer bestimmten Zeit erfolgenden Zunahmen der Leitungsfähigkeit verschieden sein und sind deshalb diese Zahlen auf einheitliches Maass zu reduciren. Dies geschieht am einfachsten, indem man sich *die Zunahme* Δ_0 *verschafft, welche 1 ccm reinen Wassers erfährt, wenn es 1 Stunde lang mit 1 qcm der zu untersuchenden Glasfläche in Berührung war.* Der Zusammenhang dieser Grösse mit der wirklich beobachteten Zunahme Δ ist leicht zu bestimmen, wenn man das Volumen der verwendeten Wassermasse V in Cubikcentimetern, die Oberfläche des Glaskörpers O in Quadratcentimetern und die Expositionsdauer z in Stunden kennt, denn Δ wird der wirksamen Oberfläche und der Zeit direct und der Wassermenge verkehrt proportional sein, da es sich bei allen Versuchen nur um Lösungen in äusserster Verdünnung handelt. Es ist also:

$$\Delta = \Delta_0 \cdot z \cdot \frac{O}{V} \quad \text{oder} \quad \Delta_0 = \frac{\Delta}{z} \cdot \frac{V}{O} \cdot$$

Sollen die Δ_0 ein Maass für die Löslichkeit der Glassorte sein, so muss bei gegebener Temperatur und verschiedenen Stücken der Substanz sich Δ_0 als constant erweisen, was die späteren Versuche bestätigen werden.

Die Hauptfrage, welche nunmehr zu beantworten ist, besteht darin, ob und inwiefern die so gewonnenen Constanten Δ_0 *als Maass für die Löslichkeit der Glassorten* angesehen dürfen. Für den ersten Augenblick scheint die Sache sehr bedenklich zu sein; denn bei der verwickelten Zusammensetzung der Gläser wird man auch für den in Lösung gegangenen Antheil eine analoge Complicirtheit in der Zusammensetzung anzunehmen geneigt sein. Es wurde ja früher vielfach angenommen, dass das Glas sich als solches löse. Noch bei Emmerling[1]) stösst man auf den Satz: „die Bestandtheile des Glasses werden im Verhältniss der Zusammensetzung des Glases von verschiedenen kochenden Lösungen aufgenommen.“ Nun kann aber der Werth Δ_0 nur dann als Maass der gelösten Menge gelten, wenn er durch einfache Addition der verschiedenen Leitungsfähigkeitszunahmen, die den einzelnen Componenten der Lösung entsprechen, ent-

1) Emmerling, Zeitschr. für anal. Chem. 8. p. 434. 1869.

standen gedacht werden kann. Das hierzu erforderliche indifferente Nebeneinanderbestehen der einzelnen Lösungsantheile setzt aber voraus, dass sie sich nicht chemisch einander beeinflussen, was aber sehr unwahrscheinlich klingt, wenn man bedenkt, dass Alkalien und Kieselsäure sich in Lösung befinden werden, welche sich zu Silicaten umbilden können. Bekanntlich leiden aber Salze im allgemeinen schlechter, als ihre Componenten, jedes für sich genommnn.

Zum Glück liegen nun aber die Verhältnisse wesentlich einfacher, als es bisher den Anschein hat. In den bei uns gebräuchlichen Gläsern kommen — wenn man von den an Quantität unbedeutenden und hier nicht in Betracht kommenden Beimengungen mehr zufälliger Natur absieht, — folgende Substanzen vor: Kali, Natron, Kieselsäure, Kalk, Baryt, Bleioxyd und Zinkoxyd. Die neueren Untersuchungen, besonders die bereits erwähnten von Mylius und Förster, haben nun ergeben, dass Kalk, Baryt, Zink und Blei sich nur spurenhaft lösen, sodass also zur Betrachtung blos Alkali und Kieselsäure kommen. Hinsichtlich der Kieselsäure hat sich herausgestellt, dass dieselbe von reinem Wasser — insbesondere bei tieferen Temperaturen — direct so viel wie nicht gelöst wird, sodass also der einzige in Frage kommende Körper das Alkali ist. Allerdings kommt bei den bisherigen Analysen auch Kieselsäure in der Lösung vor, und zwar oft in sehr beträchtlichen Mengen; allein diese Wirkung ist der Hauptsache nach eine secundäre, welche nicht auf Rechnung des Wassers zu setzen ist. Bei der Unempfindlichkeit der bisherigen Methoden musste das Wasser sehr lange auf das Glas einwirken, dadurch entsteht znnächst eine immer concentrirter werdende alkalische Lösung. Nun wird aber bekanntlich die in Wasser unlösliche amorphe Kieselsäure durch Zusatz geringer Mengen Alkali zum Wasser löslich, was man sich so erklärt, dass durch die Wirkung des Alkali die Kieselsäure hydratisirt und damit löslich wird.

Die bisherigen Resultate geben also gar nicht die Einwirkung des reinen Wassers wieder, sondern stellen einen viel complicirteren Vorgang dar. Bei der neuen Methode dagegen kann der Versuch so frühzeitig abgebrochen werden, dass das Glas nur mit „Wasser" in Berührung ist. Die

Versuche geben auch darüber, ob sich Kieselsäure bereits in nennenswerther Menge gelöst hat oder nicht, in sehr einfacher Weise Aufschluss. So lange nämlich blos Alkali in Lösung geht, muss das Δ_0 von der Dauer des Versuches unabhängig sein. Sobald aber Kieselsäure hinzutritt, erfolgt zum Theil Salzbildung und damit ein Herabdrücken der Werthe von Δ_0. Die späteren Resultate werden hierfür Anhaltspunkte ergeben.

Unter der Bedingung also, dass die secundäre Bildung von Kieselsäure hintangehalten wird, ist das Δ_0 lediglich dem gelösten Alkali zuzuschreiben und damit gestalten sich nunmehr die Verhältnisse sehr übersichtlich.

Betrachten wir getrennt die drei möglichen Fälle: 1) das Glas enthält *nur Kali oder Natron;* 2) es enthält *beide Körper, aber den einen in überwiegender Menge;* 2) es sind *beide Körper in grösseren Mengen vorhanden.* ad 1) In diesem Falle sind die oben besprochenen Werthe Δ_0 direct das Maass der Löslichkeit. Denn nach einem bekannten Satz sind für verdünnte Lösungen die durch Zusatz eines Electrolyten zum reinen Wasser eintretenden Leitungsfähigkeitszunahmen den zugesetzten Mengen desselben proportional. Immerhin erscheint es wünschenswerth, diese relativen Zahlen in absolute umzurechnen; d. h. die losgelösten Mengen von Glassubstanz dem Gewichte nach zu ermitteln. Bezeichnet man zu diesem Zweck den Gehalt der Lösung, und zwar nach allgemeinem Gebrauch den *Moleculargehalt* derselben, d. h. die Zahl der Grammmolecüle pro Liter, mit m, so ist nach oben:

$$\frac{\Delta_0}{m} = \text{const.}$$

Je nach der Wahl der Einheit für die Δ_0 hat die Constante für jeden Körper einen bestimmten Zahlenwerth. Als Einheit der Leitungsfähigkeit ist — wie gewöhnlich, diejenige des Quecksilbers von 0° zu Grunde gelegt. Nach F. Kohlrausch[1]) bestehen dann folgende numerische Beziehungen:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{für KOH :} & \frac{\Delta_0}{m} = 220 \,.\, 10^{-7} \\ \text{„ NaOH :} & \text{„} = 200 \,.\, 10^{-7} \end{array}\right\}$$ [2])

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 204. 1885.

2) Die numerischen Werthe beziehen sich auf 18° und können mit dem bekannten Temperaturcoëfficienten auf andere Temperaturen umgerechnet werden.

Diese Zahlen werden moleculare Leitungsfähigkeiten der betreffenden Substanzen genannt.

Mit Hülfe dieser Gleichungen ergibt sich für jedes Δ_0 der entsprechende Moleculargehalt m im Liter und daraus — unserer obigen Definition entsprechend — auch im Cubikcentimeter. Aus dem Gehalt von Hydroxyd im Cubikcentimeter ergibt sich dann einfach die von der Glaswand gelöste Menge Oxyd — K_2O oder Na_2O — pro qcm.

ad 2) Ist das eine der beiden Oxyde nur schwach im Verhältniss zum anderen vertreten, so lässt sich ohne merklichen Fehler der Moleculargehalt der Lösung so berechnen als wenn man es nur mit dem einen der beiden Körper zu thun hätte. Denn die molecularen Leitungsfähigkeiten für KOH und NaOH sind einander zufällig bis auf 10 Proc. gleich.

ad 3) Sind beide Oxyde stärker vertreten, so lässt sich in einfacher Weise die verschiedene moleculare Leitungsfähigkeit der beiden Hydroxyde in Rechnung setzen, wenn man die Annahme macht, dass das moleculare Mengenverhältniss beider Körper im Glas und in der Lösung das gleiche ist. Sind dann α und β zwei echte, sich zu eins ergänzende Brüche, die das moleculare Mengenverhältniss angeben, in welchem Kali und Natron im Glase auftreten, so ändert sich, wie leicht ersichtlich, die obere einfachere Gleichung zur Berechnung der Molecülzahl in folgende um:

$$\frac{\Delta_0}{m} = (220 \,.\, \alpha + 200 \,.\, \beta) \,.\, 10^{-7}.$$

Die eben erwähnte Voraussetzung wird nun wohl kaum zutreffend sein. Denn Kali und Natron, welche nach den neueren Anschauungen durch die Kieselsäure und den Kalk gebunden sind, indem sie mit denselben Doppelsilicate bilden, werden, ihrer verschiedenen Affinität entsprechend, sich auch in verschiedenem Maasse auflösen. Allein der schon erwähnte Umstand, dass ihre molecularen Leitungsfähigkeiten sehr nahe identisch sind, kommt uns hier zu statten und werden die Abweichungen von obiger Voraussetzung kaum Fehler bedingen, die über die der Methode sonst anhängenden hinausgehen.

Ein Umstand, der noch Bedenken erregen könnte, ver-

dient schliesslich noch besonderer Erwähnung. Unsere Berechnung stützt sich auf den Satz; dass *die moleculare Leitungsfähigkeit*, das heisst das Verhältniss zwischen Leitungsfähigkeit und Moleculargehalt, eine Constante für jeden Körper ist. Während sich nun bei Salzen der Satz *bis zur äussersten Grenze* bewährt, erleidet er bei Basen und Säuren eine Ausnahme, indem *beim Uebergang zum reinen Wasser* das moleculare Leitungsvermögen zu klein erscheint.[1] Es geht also von der nach obigem Gesetz zu erwartenden Leitungsfähigkeit ein Theil verloren, wodurch unsere Berechnung vom m gefälscht wird. Auch dieser Fehler kann bei unseren Versuchen nicht von Belang sein, denn einmal sind durch die Behandlung des destillirten Wassers (siehe § 4) in dasselbe schon alkalische Beimengungen vor der Benutzung aufgenommen, sodass wir es bereits nicht mehr mit Wasser zu thun haben, andererseits würde ein etwaiger merklicher Einfluss dieses Umstandes alle Δ_0 und damit auch die aufgelöste Glasmenge zu klein erscheinen lassen; die Abweichungen würden also bei allen Gläsern denselben Sinn besitzen und deshalb den Vergleich untereinander nicht wesentlich stören.

§ 3. Praktische Ausführung der Versuche.

Der experimentelle Theil unserer Aufgabe ist natürlich mannichfacher Abänderungen fähig, namentlich hängt seine Gestaltung von der Form der zu prüfenden Glaskörper ab, das Wesentlichste der Methode bleibt in allen Fällen unverändert. Wenn die Herren Mylius und Förster[2]) auf Grund einer von mir in einer früheren Arbeit[3]) gemachten Bemerkung über die Möglichkeit, auf electrischem Wege die Löslichkeit der Gläser zu untersuchen, zu dem Urtheil gelangen: „Wir glauben nicht, dass diese Methode zu praktisch brauchbaren Werthen führen würde, weil die Oberfläche von Glasröhren zu leicht veränderlich ist“ — so ist mir der Sinn der Worte nicht verständlich; denn nach unserem Princip lassen sich alle möglichen Glasformen und nicht blos Röhren untersuchen. Wenn ich zur Prüfung der

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26.** p. 202. 1885.
2) Mylius u. Förster, l. c. p. 1106.
3) E. Pfeiffer, Wied. Ann. **31.** p. 836. 1887.

electrischen Methode Röhrenglas angewendet habe, so geschah das blos aus dem Grunde, weil sich mit Röhren leicht manipuliren lässt und weil sich dabei bereits vorhandene instrumentelle Hülfsmittel unverändert verwenden liessen.

Von Wichtigkeit ist die Wahl der Gefässe, in denen die Gläser dem Einfluss des Wassers ausgesetzt werden. Sind dieselben von Glas, so geben auch ihre Innenwände Substanzen an das Wasser ab, deren Mengen bedeutender sein können, als die zu messenden. Es ist deshalb am besten, eine Gefässsubstanz zu wählen, die das Wasser möglichst wenig verunreinigt. Als solche ist *Porzellan* zu empfehlen, dessen Glasur in Wasser nahezu unlöslich ist. Immerhin tritt auch beim Aufbewahren von Wasser in Porzellangefässen ein schwaches Steigen der Leitungsfähigkeit ein, deren Einfluss einfach dadurch eliminirt wird, dass man sich das Δ zweimal verschafft, einmal mit in das Porzellangefäss eingesetztem Glaskörper und dann ohne denselben unter gleichen Umständen. *Die Differenz beider Δ ist dann das dem Glas allein zugehörige.* Die Porzellangefässe hatten cylindrische Form von solchen Dimensionen, dass sie die einzuführenden Glascylinder bequem aufnehmen konnten. Oben wurden sie eben geschliffen und mit kreisrunden, polirten Spiegelglasplatten verschlossen. Zur Messung der Leitungsfähigkeit am Anfang und Ende des Versuches wurde eine Glasplatte auf die Gefässe gesetzt, die unten zwei ins Wasser tauchende Platinplatten trug. Die weiter nothwendige Kenntniss der wirkenden Wassermenge geschah durch Wägung der Gefässe, die Glasoberfläche ergab sich durch Messung der Höhe und der beiden Durchmesser der angewandten Glascylinder. Genauere Angaben folgen in § 4 und 5.

Soll die grosse Empfindlichkeit des reinen Wassers nicht zum zweischneidigen Schwerte werden, so ist bei Anstellung der Versuche die peinlichste Sorgfalt und Reinlichkeit nothwendig, um alle Spuren fremder Substanzen, die etwa bei den verschiedenen Manipulationen ins Wasser gelangen könnten, fernzuhalten. Ich halte es deshalb für nothwendig, den Gang eines solchen Versuches genauer darzustellen:

In einem geräumigen Wasserbad, dessen Temperatur

durch einen Thermostaten auf der gewünschten Höhe zu halten ist, stehen neben dem eigentlichen Versuchsgefäss (I) noch zwei weitere (II) und (III), welche mit dem gleichen Wasser, wie I, gefüllt sind. In II wird der Glascylinder zum Abspülen und, wenn I zu anderen Zwecken zu verwenden ist, eingesetzt. In III wird vor jeder Messung der Leitungsfähigkeit das Electrodenpaar eingetaucht, damit es schon hier jede Spur von anhaftender Verunreinigung abgeben kann. Der einzelne Versuch gestaltet sich dann folgendermaassen: das Porzellangefäss wurde mit frischem Wasser gefüllt, der gehörig abgespülte Glascylinder mit *einer gläsernen Pincette* hineingestellt, mit dem zugehörigen Glasdeckel verschlossen und gewogen. Das Gewicht der festen Bestandtheile war ein für alle mal bestimmt und so die Wassermenge gegeben. Dann kam das Gefäss ins Wasserbad. Nach 1—2 Stunden wurde mit der sorgfältig gereinigten Glaspincette der Glascylinder herausgenommen, auf einer ganz reinen Glasplatte bei Seite gestellt, der Deckel mit den Electroden aufgesetzt, nochmals gehoben, um das von früher anhaftende Wasser zu vertheilen und hierauf Leitfähigkeit, Temperatur und Zeitpunkt der Messung ermittelt, sodann der Glascylinder wieder ins Gefäss gebracht und dasselbe durch den Glasdeckel verschlossen. Nach Ablauf der Versuchsdauer (1—6 Tage) erfolgte derselbe Versuch, nur kam zuerst die Bestimmung der Leitungsfähigkeit und dann die Wägung. Die Wassermenge ist durch das zweimalige Herausnehmen des Glascylinders vermindert worden, das arithmetische Mittel der zwei gefundenen Wassermengen war genau das Quantum während des eigentlichen Versuchs. Bei der analogen Messung ohne eingesetzten Glascylinder wurde darauf geachtet, dass das Wasser wieder so hoch stand, wie beim ersten Versuch. Somit waren alle Grössen numerisch gegeben, um den Werth Δ zu berechnen und sodann denselben auf den in § 2 erläuterten Werth Δ_0 zu reduciren.

§ 4. Einige speciellere, insbesondere numerische Angaben.

Was zunächst den electrischen Theil der Messungen anlangt, so wurden die Leitungsfähigkeiten nach der bekannten Kohlrausch'schen Methode mit Wechselströmen er-

mittelt. Bekanntlich bestehen die dazu erforderlichen instrumentellen Hülfsmittel einfach aus einem Inductionsapparat mit massivem Eisenkern als Stromquelle, der Wheatstone'schen Combination, gebildet aus einem Messdraht mit Schleifcontact, einem Rheostaten und einem Widerstandsgefäss, und aus einem Telephon in der Brücke. Bei meinen Versuchen wurde, als bequemer und sicherer arbeitend, ein Sinusinductor, eine Siemens'sche Brücke und ein Electrodynamometer in Anwendung gebracht. Lediglich betreffs des Widerstandsgefässes ist zu erwähnen, dass es, wie schon im vorigen Paragraph angegeben, aus einem Glasdeckel bestand, an dessen unterer Seite zwei unter sich fest verbundene Platinelectroden hingen, welche beim Aufsetzen des Deckels auf die Wassergefässe in die Flüssigkeiten eintauchten.

Die genauere Construction habe ich in einer früheren Arbeit [1]) angegeben. Bekanntlich ergibt die electrische Messung den Widerstand der zwischen den Electroden liegenden Wassersäule, aus welcher die electrische Leitungsfähigkeit sich berechnen lässt, wenn man die Widerstandscapacität des Gefässes kennt. Auch betreffs dieser Grösse verweise ich auf die citirte Arbeit. Der Werth derselben betrug für das verwendete Electrodenpaar $0{,}0_5 1074$ Ohm.

Die zur Anwendung gekommene Glassubstanz war Thüringer Röhrenglas, welches aus der Werkstatt des hiesigen Glasbläsers Johannes Greiner bezogen wurde. Dasselbe war zur Anfertigung feinerer Glasinstrumente bestimmt gewesen, was dafür spricht, dass man es mit einer besseren Glassorte zu thun habe. Da ich mich aber selbst von der Güte des Glases, wenn auch nur ungefähr, überzeugen wollte, so wandte ich die beiden von R. Weber [2]) angegebenen Methoden an. Die Salzsäuremethode ergab keine merkliche Beschlagung. Das Aufbewahren des Glases in stagnirenden Luftschichten lässt dasselbe gegenwärtig, nach einem Zeitraum von dreiviertel Jahren, noch vollständig klar erscheinen. Die Glassorte ist also nach beiden Methoden, wie zu erwarten war, als gut zu bezeichnen.

---

1) Pfeiffer, Wied. Ann. 37. p. 543. 1889.

2) R. Weber, Wied. Ann. 6. p. 431. 1879.

Die chemische Analyse ergab nachfolgende Zusammensetzung des Glases:

SiO_2	= 65,21 Proc.	Fe_2O_3	= 0,81 Proc.
CaO	= 12,23 „	MnO	= 0,37 „
Na_2O	= 17,37 „	Al_2O_3	= 1,87 „
K_2O	= 1,81 „	PbO	= 0,79 „

Summa = 100,46 Proc.

Die Glasröhre wurde mit Hülfe eines galvanisch glühenden Platindrahtes in Cylinder von der gewünschten Höhe zerschnitten, was auf diesem Wege mit grosser Sicherheit ausgeführt werden kann. Dieselben wurden so, wie sie aufeinander folgten, fortlaufend nummerirt. Von ihnen kamen sechs Cylinder zur Untersuchung, nämlich die Nummern: 4, 7, 10, 11, 13, 14, von welchen die nachstehende Tabelle ihre Dimensionen und die daraus sich ergebenden Oberflächen enthält.

Cyl.-Nr.	*D*	*d*	*h*	*O*
4	3,40 cm	3,22 cm	8,35 cm	175,6 qcm
7	3,37 „	3,20 „	8,35 „	174,2 „
10	3,37 „	3,21 „	8,23 „	171,7 „
11	3,38 „	3,22 „	8,22 „	172,3 „
13	3,40 „	3,23 „	8,30 „	174,7 „
14	3,42 „	3,25 „	8,37 „	177,2 „

Hier bedeuten *D* und *d* den inneren und äusseren Durchmesser, *h* die Höhe der Cylinder, alle Werthe sind Mittel aus mehreren Beobachtungen. Die Oberfläche *O* ist dann berechnet als Summe der beiden Cylindermantelflächen und der zwei abschliessenden Kreisringflächen.

Das destillirte Wasser. Die Behandlung des zur Verwendung kommenden destillirten Wassers bot einige Schwierigkeiten dar. Bekanntlich zeigt frisch destillirtes Wasser die Eigenthümlichkeit, dass bei freiem Zutritt von Luft tagelang seine Leitungsfähigkeit sinkt. In einer früheren Abhandlung [1]) habe ich diese Erscheinung genauer untersucht. Es zeigte sich, dass bei offenem Stehenlassen eine Grenze des Sinkens eintrat und dass von da an das Wasser sich normal verhielt. Bei der vorliegenden Arbeit

1) Pfeiffer, Wied. Ann. **37.** p. 541 ff. 1889.

fand ich, dass solches Wasser unmittelbar für *tiefere Temperaturen* zu verwenden war, dass aber die Depressionen sich aufs neue einstellten, wenn man das Wasser bei *höheren Temperaturen,* als die des Beobachtungsraumes war, benutzte. In diesen Fällen wurde das Wasser offen mehrere Tage bei einer etwas höheren Temperatur, als die zu benutzende, in einem entsprechenden Wasserbade aufbewahrt, was ein Verschwinden der Depressionen zur Folge hatte. Allein auch bei einem derart präparirten Wasser waren die Depressionen nicht dauernd verschwunden, sondern pflegten sich nach mehrwöchentlichem Gebrauche langsam wieder einzustellen. Es musste dann für die betreffende Temperatur wieder frisches Wasser hergestellt und der gleichen Behandlung unterworfen werden. Auf diese Weise war es nothwendig, für jede der verschiedenen Versuchstemperaturen sich einen besonderen Wasserballon zu halten, welcher immer dann, wenn die Depressionen sich wieder zeigten, mit frischem, nach obiger Vorschrift präparirtem Wasser gefüllt wurde.

§ 5. Zahlenresultate.

In der vorliegenden Arbeit stellte ich mir lediglich die Aufgabe, die Brauchbarkeit der dargelegten Methode zu erweisen. Deshalb kam nur eine einzige Glassorte zur Verwendung. Die Frage, welche ich zunächst zu beantworten versuchte, ist die folgende: *Wie verhält sich eine Glassorte bei einer bestimmten Temperatur hinsichtlich ihrer Löslichkeit, wenn sie dauernd mit reinem destillirten Wasser in Berührung ist?*

Als Versuchstemperaturen wählte ich 10, 20 und 30°. Das Wasserbad mit 10° erhielt ich durch Brunnenwasser, das dauernd Tag und Nacht ein geräumiges Gefäss durchfloss, Die zu verschiedenen Tages- und Jahreszeiten erforderliche variable Circulationsgeschwindigkeit wurde mit genügender Genauigkeit mit der Hand regulirt. Kleinere Temperaturschwankungen sind bei 10° nicht von Bedeutung, da sich — wie die späteren Zahlen zeigen werden — die Angreifbarkeit des Glases bei dieser tiefen Temperatur noch nicht wesentlich mit der Temperatur ändert. Bei 20 und 30° benutzte ich Flüssigkeitsthermostaten, die mit Aether gefüllt waren. Dieselben sind im Stande, die betreffenden

Bäder auf beliebig lange Zeit hinaus so constant zu halten, dass das Schwanken der Temperatur um den gewünschten Mittelwerth nie mehr als $^1/_{10}$ Grad beträgt.

Um die Zuverlässigkeit der Methode zu controliren, wurden bei jeder der drei Temperaturen zwei Glascylinder zu gleicher Zeit untersucht. In wie weit die Resultate für zwei solche Cylinder übereinstimmen, zeigen die weiter unten zusammengestellten Zahlenresultate. Es wurde darauf gesehen, dass die beiden zusammen untersuchten Glascylinder in der ursprünglichen Röhre nicht zu nahe beisammen lagen, um sich zu überzeugen, ob wirklich die Δ_0 der Glassorte allein als charakteristische Grössen angehörten und nicht etwa auch von der zufälligen Oberflächenbeschaffenheit der einzelnen Stücke abhängig waren.

I. Resultate bei 20 Grad.

Ehe mit dem Behandeln der Glascylinder mit Wasser begonnen wurde, erfolgte ihre Reinigung mit Alkohol und Wasser und zwar nur so weit, dass die Glasflächen rein und glänzend erschienen; denn es sollte von der ursprünglich gegebenen Glasfläche möglichst wenig geändert werden.

Die Versuche wurden dann in der Weise angestellt, dass regelmässig eine Messung der Leitungsfähigkeitszunahme mit in die Gefässe eingesetzten Glascylindern und eine analoge Messung ohne die letzteren mit einander abwechselten. Um einen Einblick in die Art der Messung, dann in die in Betracht kommenden Zahlenverhältnisse und damit in die Empfindlichkeit der Bestimmungen zu geben, halte ich es für nothwendig, aus meinem Versuchsjournal ein kurzes Stück der den ganzen vergangenen Winter fortdauernden Beobachtungsreihe herauszugreifen. (Siehe Tabelle p. 254.)

In dieser Tabelle stehen in der Columne λ die Leitungsfähigkeiten, bezogen auf Quecksilber von 0^0 als Einheit und multiplicirt mit 10^{10}; die zusammengehörigen Werthe sind durch eine Klammer verbunden. Unter t sind die Temperaturen des Bades im Augenblick der electrischen Messung verzeichnet. Δ_1 und Δ_2 sind die pro Stunde sich berechnenden Zunahmen der Leitungsfähigkeit mit und ohne eingesetzten Glascylinder. Wegen der Kleinheit dieser Werthe

wurden sie *nochmals mit 10^4 multiplicirt*, d. h. in Bezug auf *Quecksilber als Einheit mit 10^{14}.* w_1 und w_2 sind die durch Wägung ermittelten Wassermengen in Cubikcentimetern vor und nach jeder Bestimmung. Die Werthe $\varDelta_0$ (§ 2) berechneten sich dann nach der Formel:

$$\varDelta_0 = \varDelta \cdot \frac{w}{O}.$$

Glascylinder 10.

Zeit Tag	Stunde	λ	t	$\varDelta_1$	$\varDelta_2$	w_1	w_2	$\varDelta_0$
4. Febr.	11h 33'	1,385	19,99°	179,2	—	96,60	95,00	103,3
9. „	9 15	3,494	20,08					
9. „	10 33	1,257	20,00	—	—6,0	—	—	—
14. „	9 42	1,185	20,00					
17. „	10 24	1,349	20,02	176,7	—	97,80	96,55	104,1
21. „	9 29	3,029	20,02					
24. „	10 24	1,277	20,06	—	—8,4	—	—	—
28. „	9 32	1,197	20,00					
14. März	9 21	1,406	20,10	178,8	—	97,10	95,85	104,2
18. „	10 21	3,140	19,97					
19. „	11 3	1,330	19,98	—	—4,8	—	—	—
23. „	8 28	1,285	19,95					
23. „	10 41	1,407	20,05	183,1	—	96,15	93,80	104,0
27. „	9 44	3,148	19,97					

Hier ist $\varDelta$ die Differenz aus dem $\varDelta_1$ und dem zugehörigen $\varDelta_2$, wobei als zugehörig zu einem $\varDelta_2$ das arithmetische Mittel aus dem unmittelbar vorangehenden und darauf folgenden $\varDelta_2$ betrachtet wurde; w war das Mittel aus w_1 und w_2; O war die Gesammtoberfläche des Glascylinders, d. h. in unserem Falle = 171,7 qcm.

Ich gehe nunmehr über zur abgekürzten Gesammtdarstellung der Resultate mit den Cylindern 10 und 13, was in der folgenden Tabelle geschehen ist.

Zeit in Tagen	$\varDelta_0$ Glascyl. 10	$\varDelta_0$ Glascyl. 13	Zeit in Tagen	$\varDelta_0$ Glascyl. 10	$\varDelta_0$ Glascyl. 13
1	203,3	215,3	92	103,3	111,6
6	101,0	104,8	107,5	103,3	104,2
12	98,8	103,5			Cyl. 13 kommt 7 Tage lang in Wasser von 50—55°, dann zurück ins Bad von 20°
19	89,7	94,7			
26	87,4	89,0			
33	101,8	91,8	120	104,1	106,0
40,5	112,0	102,5			Cyl. 13 kommt 20 Tage lang in Wasser von 60°; dann zurück ins Bad von 20°
47,5	103,4	97,4			
54,5	100,6	98,9			
64	101,0	101,0	145	104,2	53,8
77	101,3	101,2	154	104,0	36,8

In der ersten Verticalreihe stehen die vom Zeitpunkt der Einsenkung der Glascylinder ins Wasser bis zur Bestimmung der jeweiligen Δ_0 verflossene Zeit in Tagen. Da, wie aus der früheren Tabelle ersichtlich ist, zur Bestimmung von Δ_0 mehrere Tage verfliessen, so wurde als Zeitpunkt der Bestimmung der Mittelwerth zwischen der Zeit der Messung der Anfangs- und Schlussleitungsfähigkeit angesehen. Während Glascylinder 10 154 Tage lang im Bade von 20° verblieb, wurden mit Cylinder 13 nur 107,5 Tage lang Parallelversuche angestellt, dann kam er 7 Tage lang in ein Bad von 50—55°; aber es wurde darauf gesehen, dass das ihn umspülende Wasser genügend oft erneuert wurde, um eine merklich concentrirte Lösung nicht zuzulassen. Auf Tafel III Fig. 1 sind die Resultate mit beiden Cylindern durch Curven, für Cylinder 10 ausgezogen, für Cylinder 13 punktirt, dargestellt. Es ergeben sich daraus folgende Thatsachen.

1) Der Verlauf der Δ_0 für beide Cylinder ist bis auf unbedeutende Abweichungen identisch. Zum Theil fallen die Curven völlig zusammen. Die Δ_0 bilden also *ein der betreffenden Glassubstanz unter den Versuchsbedingungen zugehöriges charakteristisches Kriterium.*

2) Betrachtet man weiter nur noch die Curve für Cylinder 10, so zeigt sich, dass bei Beginn der Wassereinwirkung das Δ_0 sehr bedeutend ist und ganz rasch abfällt. Es dürfte dies auf das bereits bekannte Vorhandensein einer *aus Alkali bestehenden Oberflächenschicht* zurückzuführen sein, auf die Warburg und Ihmori[1]) hingewiesen haben.

3) Nunmehr beginnt *eine Periode des Schwankens* der Δ_0, welche zuerst ein Minimum und dann ein Maximum zeigen. Die Dauer dieser Periode beläuft sich (für beide Cylinder) *auf etwa 60 Tage.*

4) Von dem letzteren Zeitpunkt an nehmen *die Δ_0 einen fast constanten Werth* an, die Curve läuft beinahe genau parallel der Abscissenaxe. Nachdem die Constanz etwa *100 Tage* gedauert hatte, wurden die Versuche abgebrochen, doch deutet das Ansehen der Curve darauf hin, dass zunächst,

1) Warburg u. Ihmori, Wied. Ann. 27. p. 481. 1886.

vielleicht sogar noch lange Zeit, eine Aenderung in diesem Verhalten des Glases nicht eingetreten wäre. Dieser constante Werth von $\varDelta_0$, der von der Zeit unabhängig ist und nur von Glassorte und Temperatur beeinflusst wird, werde der Kürze wegen in Zukunft, wenn t die Temperatur bedeutet, mit $\varDelta_0^{(t)}$ bezeichnet. Neben dem Interesse, das diese Thatsache an sich darbietet, ist sie deshalb noch von Wichtigkeit, weil es nahe liegt, *den Werth $\varDelta_0^{(t)}$ als Maass der Löslichkeit der Glassorte anzusehen, sodass es dadurch möglich wird, verschiedene Gläser scharf miteinander zu vergleichen.*

5) Mit Zugrundelegung des Werthes $\varDelta_0^{(20)} = 100$ würde gemäss den Auseinandersetzungen des § 2 die dem Gewichte nach vom Glas losgelöste Substanzmenge berechnet, wobei es mir nur auf die Ermittelung der Grössenordnung dieses Werthes ankam. Es zeigt sich, dass *sich von 1 qcm meiner Glassorte bei 20° 1—2 Milliontel Milligramm Glas in Wasser pro Stunde lösen.* Berechnet man hieraus den Substanzverlust, den der Cylinder 10 während der ganzen Versuchsdauer erfahren hat, so findet man 1—2 mg; eine Wägung desselben vor- und nachher ergab als thatsächlichen Verlust 5 mg, sodass die Grössenordnung beider Zahlen gut übereinstimmt. Dass der thatsächliche Substanzverlust grösser ist als der berechnete, kann nicht wundern, da bei dem monatelangen Manipuliren mit dem Glascylinder nothwendig an den Kanten schwache Abbröckelungen stattfinden müssen.

6) Nach 115tägiger Beobachtung kam Cylinder 13 sieben Tage in Wasser von 50—55°. Beim Zurückbringen ins Bad von 20° zeigte sich keine Aenderung des $\varDelta_0^{(20)}$. Nunmehr wurde er 20 Tage in Wasser von 60° erhitzt, worauf, wie die Tabelle zeigt, die $\varDelta_0^{(20)}$ auf mehr als die Hälfte herabsanken. Daraus folgt, dass die $\varDelta_0^{(t)}$ *dadurch mehr oder weniger stark herabgedrückt werden können, dass man das Glas genügend lange Zeit einer höheren Temperatur aussetzt.*

7) Die in der Tabelle angegebenen Zahlen wurden erhalten mit Versuchszeiten von 3 bis 5 Tagen, wobei sich die $\varDelta_0$ von der Zeit unabhängig erwiesen; bei geringerer Versuchsdauer fielen sie jedoch zu klein aus, ein Umstand, den ich der Vollständigkeit wegen erwähne, ohne ihm einstweilen theoretische Bedeutung beizulegen, da die Versuche

mit abnehmender Versuchsdauer an Empfindlichkeit einbüssen.

II. Resultate bei 10 Grad.

Die Versuche wurden ausgeführt mit Cylinder 14, Controlversuche mit Cylinder 11. Ich gebe zunächst wie bei I, ein Stück aus dem Beobachtungsjournal, um über die auftretenden Grössenverhältnisse zu orientiren. Betreffs der Bezeichnungen verweise ich auf I.

Zeit		λ	t	Δ_1	Δ_2	w_1	w_2	Δ_0
Tag	Stunde							
3. März	10h 26′	1,249	10,00°	—	+0,6	—	—	—
9. "	9 38	1,261	10,08					
10. "	8 53	1,338	9,91	32,7	—	114,15	113,05	20,74
16. "	9 28	1,806	9,80					
17. "	8 44	1,358	9,88	—	+1,2	—	—	—
22. "	9 58	1,377	9,98					
23. "	10 50	1,509	10,09	26,9	—	113,85	112,35	16,57
30. "	11 12	1,963	10,11					
30. "	4 4	1,469	10,03	—	+1,1	—	—	—
6. April	3 52	1,473	9,68					

Nunmehr folgt, wie bei I, die Angabe der Gesammtresultate in abgekürzter Form. In der Curventafel sind dieselben für Cylinder 14 durch eine ausgezogene, für 11 durch eine gestrichelte Linie dargestellt.

Zeit in Tagen	Δ_0 Glascyl. 14	Δ_0 Glascyl. 11	Zeit in Tagen	Δ_0 Glascyl. 14	Δ_0 Glascyl. 11
1	73,7	66,0	98	15,2	—
5	28,9	22,5	111,5	17,2	16,7
11,5	15,5	16,1			An Stelle von Cyl. 11 kommt nunmehr Cyl. 7 (bisher auf 30°) ins Bad von 10°
17,5	17,6	18,0			
24,5	16,3	14,2			
33,5	13,9	12,4	118,5	19,0	24,0
48,5	14,1	11,5	133	21,1	20,7
70,5	12,1	10,5	146,5	20,1	16,6
83	14,2	14,3	161	21,8	22,2

In Uebereinstimmung mit den Resultaten von 20° zeigt sich, dass beide Cylinder nahezu identische Angaben liefern; mit Ausnahme der beiden ersten Punkte fallen die beiden Curven bei dem gewählten Maassstabe in eine zusammen. In gleicher Weise wie bei 20° fallen die Werthe Δ_0 anfänglich rasch ab. Die Periode der Schwankung ist namentlich

durch ein relativ tiefes Minimum ausgezeichnet. Nach etwa 130 Tagen tritt Constanz der $\varDelta_0$ ein und zwar ergibt sich ungefähr:

$$\varDelta_0^{(10)} = 20,$$

d. h. etwa $^1/_5$ von $\varDelta_0^{(20)}$.

Nach 114 Tagen wurde an Stelle des Cylinders 11 Cylinder 7 eingesetzt, welcher etwa 8 Monate mit Wasser von 30° behandelt worden war. Die Löslichkeit desselben bei 10° ist in der Figurentafel durch eine strichpunktirte Linie dargestellt. Dieselbe schliesst sich eng an die Curve des Cylinders 14 an. Während also bei einer Temperaturerhöhung von 20° die lange Zeit von 8 Monaten zur Herabdrückung der Löslichkeit unter ihren normalen Werth $\varDelta_0^{(10)}$ noch nicht genügend war, reichte in dem Beispiel bei I eine Zeit von 20 Tagen bei einer Temperaturerhöhung von 40° aus, um die Löslichkeit auf fast $^1/_3$ von $\varDelta_0^{(20)}$ zu reduciren. Dies lehrt,

8) dass *die zur Herabdrückung der normalen Löslichkeit $\varDelta_0^{(t)}$ erforderliche Zeit mit abnehmender Temperaturerhöhung sehr rasch zunimmt und dass von einem gewissen unteren Grenzwerth der letzteren ab ein merkliches Herabdrücken überhaupt nicht mehr stattfindet.*

III. Resultate bei 30°.

Die Versuche wurden mit den beiden Cylindern 4 und 7 ausgeführt. Es folgen, wie bei I und II zwei Tabellen, von welchen die erste wieder einen Abschnitt aus dem Beobachtungsjournal, die zweite die Gesammtresultate bei 30° enthält.

Glascylinder 4.

Zeit		λ	t	$\varDelta_1$	$\varDelta_2$	w_1	w_2	$\varDelta_0$
Tag	Stunde							
25. Oct.	10h 57′	1,782	30,00°	—	+14,2	—	—	—
27. „	9 29	1,848	30,00					
27. „	4 35	2,702	30,02	928,9	—	103,30	101,05	538,7
29. „	2 52	7,003	29,98					
31. „	2 42	1,870	30,00	—	+10,2	—	—	—
2. Nov.	8 56	1,913	30,00					
2. „	11 27	3,434	30,00	902,7	—	101,05	99,10	509,6
4. „	10 43	7,704	30,00					
7. „	2 38	1,901	30,02	—	+ 7,3	—	—	—
9. „	8 49	1,932	30,03					

Zeit in Tagen	Δ_0 Glascyl. 4	Δ_0 Glascyl. 7	Zeit in Tagen	Δ_0 Glascyl. 4	Δ_0 Glascyl. 7
0,5	2513	1996	179	617	390
2,5	1391	1287	185	677	382
5,5	1142	1160	190	562	383
10,5	770	747	197	531	418
20,5	704	671	203	510	420
27	649	626	210	490	435
36	636	642	217	469	413
48	773	768	224	509	427
57	791	748	231	507	461
69	822	811	239	537	449
			245	538	469
76	768	754	265	561	518
84	712	734	276	538	495
87	737	—	296	459	526
93	705	712	301	505	554
			309	520	470
98	738	654			An Stelle von Cyl. 7 kommt nun Cyl. 11 (bisher auf 10°) ins Bad von 30°
Pause von 74 Tagen. Während derselben befindet sich			316	453	815
	Cyl. 4	Cyl. 7	325	—	792
	in Wasser	in Luft	334	470	656
	von Zimmertemperatur		343	433	593
			351	375	634
			361	388	607

In der Curventafel bezieht sich die ausgezogene Curve auf Glascylinder 4, die gestrichelte auf Glascylinder 7. Zunächst bestätigen sich die bei 10 und 20° gefundenen Thatsachen auch hier. Man sieht, dass die beiden Curven im wesentlichen (mit Berücksichtigung der gleich zu besprechenden Fehlerquellen) übereinstimmen. Weiter zeigt sich der steile Abfall bei Beginn der Versuche, die drei ersten Curvenpunkte mussten wegen der zu grossen Ordinaten fortgelassen werden. Die Periode des Schwankens währt etwa 80 Tage und ist durch ein ausgesprochenes Minimum und Maximum charakterisirt. Für den eigentlichen Versuchscylinder 4 schwankt von hier an die Löslichkeit nur wenig um den Werth:

$$\Delta_0^{(30)} = 725.$$

Beim Betrachten beider Curven fällt sofort ihr unregelmässigerer Verlauf gegenüber den tiefen Temperaturen in die Augen. Allerdings machen sich bei den viel grösseren Δ_0 auch die Beobachtungsfehler entsprechend stärker geltend.

Allein dieser Umstand ist zur Erklärung dieser Unregelmässigkeit nicht genügend; vielmehr stellte es sich heraus, dass bei 30° einige bei den tieferen Temperaturen nicht vorhandene *Fehlerquellen* die Genauigkeit der Versuche beeinträchtigen.

Dieselben bestehen in Folgendem:

Bisher erwiesen sich die Δ_0, wenn man nur nicht zu kleine Versuchsdauern anwandte, von der Zeit unabhängig. Nunmehr waren die Δ_0 je nach der Länge der Beobachtungszeit sehr stark verschieden, wie sich aus folgender kleinen Tabelle ergibt.

Versuchsdauer in Stunden	Δ_0
23,7	624
46,7	538
69,8	428

Natürlich geschahen die Messungen zu einer Zeit, wo die Löslichkeit des Glases bereits constant geworden war.

Dieselbe zeigt also, dass *die Δ_0 mit wachsender Versuchszeit sehr beträchtlich abnehmen.* Die Erklärung für diese Thatsache liegt offenbar in dem bereits früher besprochenen Umstande, dass *das primär gelöste Alkali secundär Kieselsäure aufgelöst hat,* sodass sich bei zunehmender Versuchsdauer immer mehr die gut leitenden Alkalien in die schlechter leitenden Silicate umwandeln. Dass die Erscheinung erst jetzt bei 30° auftritt, erklärt sich zur Genüge aus den ungleich grösseren Mengen des gelösten Alkalis einerseits und aus dem Umstand andererseits, dass die lösende Wirkung desselben auf die Kieselsäure mit steigender Temperatur wächst.

Es ist natürlich nur eine Frage des Experiments, bis zu welcher Maximalzeit die Δ_0 von der Versuchsdauer unabhängig sind. Es wurden hierüber jedoch keine Versuche angestellt, da diese Maximalzeit bei anderen Versuchsverhältnissen wieder eine andere ist. Möglicherweise ist sogar die eintägige Versuchsdauer noch zu gross. Die Beobachtungsreihe war mit *zweitägiger Versuchsdauer* schon lange fortgeführt, als die starke Abhängigkeit der Δ_0 von der Zeit beobachtet wurde. Es wurde aber auch dann noch *mit der gleichen Dauer fortgefahren*, um für Δ_0 einen gemeinsamen

Maassstab zu besitzen. Während also die Curven bei 30° den Löslichkeitsverlauf richtig darstellen, sind, wie die beiden ersten Zahlen der kleinen Tabelle zeigen, die absoluten Beträge der Δ_0 *mindestens im Verhältniss 538 : 624 zu klein.* Beispielsweise wird aus dem oben angegebenen Werth $\Delta_0^{(30)} = 725$ der Werth *841*.

Eine *zweite Fehlerquelle* lag in dem eigenthümlichen Verhalten des Wassers während der electrischen Messung. Während nämlich von den beiden zu einem Δ_0 gehörigen Leitungsfähigkeiten die erste sich ebenso scharf bestimmen liess, wie bei tiefen Temperaturen, zeigte die letzte folgendes Verhalten. Gleich nach dem Einsetzen des Electrodendeckels machte sich eine so schnelle Widerstandszunahme bemerkbar, dass man dieselbe oft am Wandern der Scala des Electrodynamometers während der Messung beobachten konnte. Die Veränderung war bei verschiedenen Versuchen sehr verschieden und betrug in den ersten fünf bis zehn Minuten oft mehrere Procent, worauf sich rasch constante Werthe einstellten. Auch für diese Depressionserscheinung der Leitungsfähigkeit stimmt das von mir an früherer Stelle[1]) gegebene Kriterium, dass die *Depressionen erfolgen beim Zutritt der freien Atmosphäre zu frisch bereiteten Flüssigkeiten.* Infolge der tieferen Temperatur des Deckels und Gefässrandes schlug sich nämlich das Wasser aus dem Inneren des Gefässes an denselben nieder und bildete einen luftdichten Abschluss, unter welchem sich die Glaslösung allmählich bildete. Erst beim Auswechseln beider Deckel kam die Luft mit der Lösung in Contact.

Indem ich diese Depressionserscheinung als etwas secundäres betrachtete, suchte ich derselben dadurch zuvorzukommen, dass die Schlussbestimmung so rasch als möglich durchgeführt wurde.

Es ist schliesslich noch von Interesse, sich ein Bild *vom Anstieg der Löslichkeit bei wachsender Temperatur* zu machen. Oben wurden folgende Zahlen aufgestellt:

$\Delta_0^{(10)} = 20$
$\Delta_0^{(20)} = 100$
$\Delta_0^{(30)} = 841$ (corrigirt wegen der Versuchsdauer).

1) Pfeiffer, Wied. Ann. **37**. p. 549. 1889.

Diese Werthe sind aber nicht direct miteinander zu vergleichen, so wenig wie Leitungsfähigkeiten, welche bei verschiedenen Temperaturen gemessen sind. Sie sollen deshalb auf 20⁰ reducirt werden, zu welchem Zweck die erste Zahl mit $1 + 10\alpha$ zu multipliciren, die letzte zu dividiren ist. α ist der Temperaturcoëfficient der galvanischen Leitungsfähigkeit. Wegen der bedeutenden Grösse desselben ist die Reduction natürlich nur eine angenäherte. Wird derselbe zu $^1/_{10}$ angenommen, so erhalten wir folgende Werthe:

	10⁰	20⁰	30⁰
$\Delta_0^{(t)1}$	25	100	673.

Daraus ergibt sich der Satz:

9) *Wenn die Temperaturen in arithmetischer Reihe aufsteigen, so erfolgt das Anwachsen der Löslichkeit bedeutend rascher, als einer geometrischen Reihe entspricht.*

Nach dem Abbruch des ersten Theils der Versuchsreihe wurden die beiden Cylinder 4 und 7 bei Zimmertemperatur aufbewahrt und zwar der letztere trocken, der erstere in Wasser, welches während der ganzen Zeit nicht erneuert wurde. Wegen dieser, von der bisherigen stark abweichenden Behandlungsweise sollen die Resultate des zweiten Theils der Beobachtungen mehr unter sich als mit dem ersten Theil verglichen werden. Während der trocken gehaltene fast mit der Hälfte der Löslichkeit bei Wiederaufnahme der Versuche bei 30⁰ einsetzt, hat der benetzte fast ganz seine frühere Löslichkeit behalten. Die Curven lehren, dass die Löslichkeiten sich allmählich infolge gleicher Behandlung wieder annähern. Nach etwa 300tägiger Dauer sind sie wieder identisch, wie sich aus dem mehrfachen Durchschneiden der Curven ergibt. Ferner zeigt sich, dass (natürlich immer im Hinblick auf die grössere Fehlerhaftigkeit der Versuche) auch bei der zweiten Versuchsreihe *bei dauernder Behandlung allmählich wieder constante Löslichkeit sich einstellt.*

Etwa von 310 Tagen ab macht sich an der Curve des Cylinders 4 ein entschiedenes Sinken der Löslichkeit bemerkbar. Soweit ein einziger Fall die Berechtigung verleiht, geht hieraus hervor, dass:

10) *Bei andauernder Behandlung des Glases mit Wasser von constanter Temperatur an die Periode der constanten Löslichkeit sich eine weitere anschliesst, in welcher dieselbe langsam zurückgeht.* Vielleicht steht damit die Beobachtung im Zusammenhang, dass in der letzten Zeit beim Ablaufen des Wassers im Moment des Herausnehmens sich an der Glasfläche kleine Erhöhungen zeigten, welche derselben ein griesliches Ansehen verliehen. Nach dem Trockenwerden war die Fläche anscheinend wieder vollständig glatt, doch zeigte der Cylinder einen schwach grauen Beschlag, während die anderen vollkommen glänzend geblieben waren. Es hat also den Anschein, als ob *die schliessliche Abnahme der Löslichkeit mit der sich bemerklich machenden Zerstörung der Oberfläche zeitlich zusammenfiele.*

Am Schluss wurde Cylinder 11, welcher bisher dauernd bei 10° behandelt war, ins Bad von 30° gebracht. Die Resultate zeigt die strichpunktirte Curve. Dieselbe hat hinsichtlich ihres Verlaufs und der absoluten Werthe der Δ_0 Aehnlichkeit mit den Curven der Cylinder 4 und 7. Man kann den anfänglichen steilen Abfall und das gerade noch beobachtete Minimum erkennen. Nur erscheinen die Schwankungen durch die vorhergehende Behandlung gemildert. Es ist nicht zu bezweifeln, dass bei längerer Fortsetzung der Versuche sich wieder eine constante Löslichkeit eingestellt hatte, die von dem Werth $\Delta_0^{(30)}$ der Versuchscylinder 4 und 7 im wesentlichen nicht abgewichen wäre. Daraus ergibt sich

11) *dass dauernde Behandlung des Glases bei tiefer Temperatur seine Löslichkeit für eine höhere nicht wesentlich afficirt.*

In wie weit obige Resultate auch für weitere Temperaturintervalle richtig sind, muss natürlich erst durch fernere Untersuchungen festgestellt werden.

§ 6. Schlussbemerkungen.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war in erster Linie, an einigen naheliegenden Fragen die Brauchbarkeit der electrischen Methode zur Untersuchung der Löslichkeit von Glas in Wasser zu beweisen und glaube ich, im Vorstehenden diesen Beweis erbracht zu haben. Von selbst haben sich

dabei eine Reihe von oft überraschenden Resultaten ergeben. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass sich hier noch ein weites Feld experimenteller Thätigkeit erschliesst; denn es ist mit obigen Untersuchungen die Frage, wie sich *eine Glassorte* unter verschiedenen Verhältnissen gegen Wasser hinsichtlich ihrer Löslichkeit verhält, noch lange nicht beantwortet. Weiter ist aber ein weit umfangreicheres Gebiet noch gar nicht berührt, nämlich der Vergleich *verschiedener Glassorten* unter sich und der Zusammenhang der Löslichkeit mit ihrer chemischen Zusammensetzung. Das Eingehen auf Untersuchungen dieser Art ist mir gegenwärtig nicht möglich und muss späteren Zeiten überlassen werden.

München, im Juni 1891.

VI. *Ueber einige physikalische Eigenschaften des Benzols; von Joseph Ferche.*

(Inauguraldissertation im Auszuge mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

(Hierzu Taf. III Fig. 2—5.)

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, das Benzol (C_6H_6) auf einige in das Gebiet der Wärmelehre fallende Eigenschaften und Erscheinungen zu untersuchen, und die sich experimentell ergebenden Resultate mit den von Clausius und Anderen theoretisch aus der mechanischen Wärmetheorie hergeleiteten Formeln zu vergleichen. Das Benzol in dieser Hinsicht dem schon vielfach und äusserst sorgfältig untersuchten Wasser an die Seite zu stellen, soll meine Aufgabe sein.

Die zu diesem Zweck gemachten Untersuchungen zerfallen in zwei Gruppen.

1) Der erste Abschnitt behandelt den Verlauf der Curven der Dampfdrucke über flüssigem und festem Benzol in der Nähe des Schmelzpunktes. Zur Vergleichung mit der Theorie wurde nothwendig eine Bestimmung a) des Schmelzpunktes und b) der Schmelzwärme des Benzols, wobei sich zugleich Werthe für die specifische Wärme des festen und flüssigen Benzols ergaben.

2) Der zweite Abschnitt beschäftigt sich mit der Aenderung des Schmelzpunktes durch Druck. Hier waren Hülfsbeobachtungen erforderlich über a) das specifische Volumen des flüssigen, b) das specifische Volumen des festen Benzols.

1. Historisches. Für den Uebergang einer Substanz aus dem festen in den flüssigen Zustand gibt Clausius in seiner mechanischen Wärmetheorie[1]) folgende Gleichung an:

$$\frac{dP}{dt} - \frac{dp}{dt} = \frac{E(R-r)}{T.s}.$$

Es bedeutet hierin: P den Druck des gesättigten Dampfes

---

1) Clausius, Mechanische Wärmetheorie. 1. p. 180.

über der festen, p den Druck des gesättigten Dampfes über der flüssigen Substanz, E das Wärmeäquivalent, R die Verdampfungswärme der festen, r diejenige der flüssigen Substanz, T die absolute Schmelztemperatur, s das specifische Volumen des Dampfes. Unter der Annahme, dass im Schmelzpunkte die Tensionen der gesättigten Dämpfe über fester und flüssiger Substanz einander gleich sind, geht die Formel über in:

$$\frac{dP}{dt} - \frac{dp}{dt} = \frac{E.q}{T.s},$$

worin q die Schmelzwärme der Substanz ist.

Diese Formel, die von Kirchhoff[1]) und unabhängig von diesem auch von Sir W. Thomson[2]) aufgestellt wurde, hat ihre experimentelle Bestätigung für Wasser durch Untersuchungen von W. Fischer[3]), und Ramsay und Young[4]) gefunden.

Auch das Benzol wurde in dieser Hinsicht von Fischer[5]) und Ramsay und Young[6]) untersucht.

Fischer findet bei seinen Untersuchungen, dass im Schmelzpunkte des Benzols (5,3°) die Dampfdrucke über festem und flüssigem Benzol um 0,44 mm voneinander verschieden sind.

Ramsay und Young gelangen zu dem Resultate, dass im Schmelzpunkte (einmal 3,3°, später 5,58°) die Dampfdrucke über festem und flüssigem Benzol die gleichen sind.

Ramsay und Young machen Fischer den Vorwurf, sich zur Messung der Drucke des Benzols einer hierbei nicht brauchbaren — der Gay-Lussac'schen — Methode und zur Darstellung der Drucke einer unzulänglichen Formel — (p, bez. $P = a + bt + ct^2$) — bedient zu haben. Sie selbst wenden bei ihren Versuchen die sogenannte dynamische Methode und die Biot'sche Formel — p oder $P = a + b\alpha^t$ — an.

---

1) Kirchhoff, Pogg. Ann. **103.** p. 206. 1858.

2) W. Thomson, Trans. of the Roy. Soc. of Edinb. 1851.

3) W. Fischer, Wied. Ann. **28.** p. 400. 1886.

4) Ramsay u. Young, Phil. Trans. **175.** p. 470. 1884.

5) W. Fischer, Wied. Ann. **28.** p. 400. 1886.

6) Ramsay u. Young, Phil. Trans. **175.** p. 464. 1884 u. Phil. Mag. (5) **23.** p. 61. 1887.

Ob die von Fischer benutzte Gay-Lussac'sche Methode bei Benzol nicht mit Erfolg zu verwenden ist, wie Ramsay und Young auf einige Vorversuche hin behaupten, können noch Zweifel bestehen. Ein theoretischer Grund für die Unbrauchbarkeit derselben liegt nicht vor. Die nach der Gay-Lussac'schen Methode gemachten Beobachtungen Fischer's stellen in ihrer Gesammtheit deutlicher das Bild einer Curve dar, als dies die Ramsay-Young'schen thun, die nicht unbeträchtlich von der berechneten Curve abweichen. Ich machte eine grössere Reihe von Beobachtungen nach der Gay-Lussac'schen Methode und erhielt aus ihnen zuerst auch kein deutliches Curvenbild.[1]) Spätere, mit noch erhöhten Vorsichtsmaassregeln gemachte Beobachtungen zeigten, graphisch dargestellt, deutlich stetig verlaufende Curvenzüge. Ich hielt aus diesen Gründen die Methode bei Benzol für anwendbar.

In Betreff der Fischer'schen Formel ist zu bemerken, dass sie bei Wasser, Eis und flüssigem Benzol zu unbestritten guten Resultaten geführt hat. Es hat sich gezeigt, dass die Biot'sche Formel für stärker gekrümmte Curven und für grössere Temperaturintervalle brauchbar ist, und Ramsay und Young berechnen nach Biot's Formel aus Fischer's Beobachtungen eine der ihrigen sich annähernde Curvengleichung für die Tension über festem Benzol. Für die Berechnung sind nur drei Beobachtungen benutzt. Drei anders gewählte Beobachtungen würden auch andere Resultate geliefert haben. Ueberhaupt schliesst die Auswahl beliebiger Punkte für eine Rechnung immer eine gewisse Willkür ein. Eine solche ist bei Fischer's Formel, wo alle Beobachtungen durch eine bequeme Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate herangezogen werden, ausgeschlossen. Ausserdem zeigt eine graphische Darstellung, dass sich die experimentellen Beobachtungen Fischer's viel genauer an seine theoretische Curve anschmiegen, als dies mit den Ramsay-Young'schen der Fall ist.

Diese von Ramsay und Young geltend gemachten Ein-

---

1) Rechnerisch verwerthet lieferten auch diese Beobachtungen gute Werthe.

würfe schienen mir daher noch nicht zu genügen, um die von Fischer beobachtete Abnormität erklären zu können. Da nun aber auch die von den Herren Ramsay und Young zu verschiedenen Zeiten gemachten Versuche in ihren Resultaten nicht unbedeutende Abweichungen voneinander zeigen (Curvenschnittpunkte bei 3,3 und später bei 5,58^{0}) und völlig von den Fischer'schen abweichen und somit zwei sich bestätigende Versuche nicht vorhanden sind, so ist es immerhin eine lohnende Aufgabe, die Unsicherheit über diesen Punkt zu beseitigen. Ich will dies in dem Folgenden versuchen. Ich glaubte hierbei um so eher von der Fischer'schen Formel Gebrauch machen zu können, als ich, entsprechend meiner Absicht, Aufschluss über den Curvenverlauf in der Nähe des Schmelzpunktes zu geben, Beobachtungen nur innerhalb eines verhältnissmässig geringen Temperaturintervalles machte. Die Curven werden daher auch nur innerhalb dieses Intervalles (1—6^{0}) Anspruch auf Genauigkeit machen können.

2. Das Material. Das von Kahlbaum in Berlin bezogene Benzol zeigte bei einer Prüfung mit Isatin einen minimalen Thiophengehalt. Ich liess das Benzol zunächst dreimal unter Abgiessen der Mutterlauge bis zu $^{2}/_{3}$ seines Volumens ausfrieren. Spuren von HCl[1]) wurden durch Aetzkali beseitigt. Nachdem ich das Benzol nun nochmals dreimal hatte ausfrieren lassen, reagirte es auf Isatin, Lackmuspapier oder Silbernitrat nicht mehr. Bis auf den Gehalt an Luft und Wasser, deren Beseitigung später durch Auskochen und Abdestilliren über metallischem Natrium geschah, konnte das so erhaltene Benzol als rein angesehen werden.

3. Gestalt, Reinigung und Füllung der Versuchsröhren und der Barometerröhre. Die Gestalt und Dimension der von mir benutzten Röhren sind aus Fig. 2 ersichtlich. Etwa 1 cm oberhalb des offenen Endes der Röhre war dieselbe etwas aufgeblasen. An dieser Auf-

1) HCl war in Dampfform in der Luft des Experimentirsales des chemischen Laboratoriums, wo ich diese Reinigungsarbeiten zum Theil ausführte, enthalten gewesen und hatte sich an den Krystallen niedergeschlagen.

treibung konnte vermittelst eines Platindrahtes ein kleines Reagenzröhrchen befestigt und über die Röhrenöffnung gestülpt werden. Es wurde dadurch ein bequemes Transportiren der gefüllten Röhren ermöglicht.

Die grösste Sorgfalt wurde auf die Reinigung der Röhren verwendet. Sie wurden mit rauchender Salpetersäure gespült, mit gewöhnlichem, darauf mit destillirtem Wasser wiederholt ausgekocht und mit Alkohol und Aether ausgeschwenkt. Darauf wurden sie 15mal mit der Hahnluftpumpe und kurz vor dem Gebrauch noch 5mal mit der Quecksilberluftpumpe ausgepumpt und somit getrocknet.

Alle bei der Destillation des Benzols zur Verwendung kommenden Gefässe und Apparate wurden mit Salpetersäure, gewöhnlichem und destillirtem Wasser, Alkohol und Aether gereinigt und getrocknet. Diejenigen Operationen, bei denen das Benzol mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommen musste, wurden möglichst rasch ausgeführt, und im übrigen für einen möglichst guten Abschluss der Apparate gegen die äussere Luft gesorgt.

Es wurden im Laufe der Untersuchungen drei Röhren gefüllt, die ich mit R_1 R_2 R_3 bzeichnen will.

Füllung von R_1. Sie geschah nach dem von Fischer [1]) eingeschlagenen Verfahren. Das Benzol wurde von $CaCl_2$ in einen Erlenmeyer'schen Kolben, auf den, um nur trockener Luft den Zutritt zu gestatten, ein $CaCl_2$ Trockenrohr gesetzt war, abdestillirt. Das Vor- und Nachdestillat wurde als unbrauchbar weggegossen, und in den Erlenmeyerkolben einige Scheiben metallischen Natriums geworfen, an denen sich eine nicht unbedeutende Entwickelung von Wasserstoffbläschen beobachten liess. Das Benzol war also durch die erste Destillation noch nicht wasserfrei geworden. Da aber das Chlorcalcium, von dem abdestillirt worden war, absolut keine Aenderung im Aussehen zeigte, kann Wasser nur in geringen Mengen im Benzol enthalten gewesen sein. Die mit dem Reagenzgläschen versehene Versuchsröhre wurde in den Erlenmeyer'schen Kolben gesenkt, an den ein kleiner mit $CaCl_2$-Rohr versehener Kühlapparat angesetzt war. Wäh-

1) Fischer, Inauguraldissertation. Darmstadt 1886. p. 28.

rend aus dem Kolben destillirt wurde, wurde durch Erwärmen aus der Versuchsröhre die Luft ausgetrieben, wofür das siedende Benzol in dieselbe eintrat. Durch mehrmaliges Auskochen mit einem Bunsenbrenner konnten die letzten Spuren von Luft beseitigt werden. Die gefüllte Röhre wurde aus dem Kolben herausgehoben und das Reagenzgläschen unter Quecksilber abgezogen. — Das Quecksilber war mit verdünnter Chromsäure geschüttelt, mit Aetzkali entfettet und auf ca. 30° erwärmt worden. Durch Erhitzen bis zum Sieden wird das Benzol aus der Röhre so lange herausgetrieben, bis sich im geschlossenen Schenkel eine 6—7 cm hohe Flüssigkeitssäule befindet.

Bei der Füllung von R_2 und R_3 wurde das Benzol von Natrium abdestillirt. Das Destillat ergab bei R_2 nur eine sehr schwache, bei R_3 gar keine bemerkbare Wasserstoffentwickelung im Erlenmeyer'schen Kolben.

Von dem Material, mit welchem R_3 gefüllt wurde, wurde eine kleine Menge in einem Reagenzglase aufgefangen und noch besonders von Hrn. Prof. Volhard als frei von Thiophen nachgewiesen. Es dürfte das Benzol in R_3 das reinste gewesen sein.

Die für die Versuche benöthigte Barometerröhre wurde nach der von Fischer ausführlich beschriebenen Methode mit gut gereinigtem Hg gefüllt.

4. Der Schmelzpunkt des Benzols (nach **Fischer** 5,3°, nach **Ramsay** und **Young** 3,3, bez. 5,58°) wurde bei Atmosphärendruck wie auch im luftleeren, nur von Benzoldämpfen erfüllten Raume bestimmt.

Im ersteren Falle genügte ein Reagenzglas mit einem in den Verschlusskork eingesetzten, in 0,1° getheilten Thermometer, dessen Correctionen ermittelt waren.

Für die Untersuchung im luftleeren Raume wurde durch den mit Siegellack sorgfältig aufgekitteten Kork noch eine Röhre mit Glashahn eingeführt, welche dann weiter mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung gesetzt werden konnte. Bei dem ersten Apparat dieser Art tauchte das Thermometer direct in das Benzol, bei einem zweiten war dasselbe von einem unten mit Quecksilber gefüllten Schutz-

rohr umgeben, um die Beeinflussung des Thermometerstandes durch Druckänderungen zu vermeiden.

Das Benzol wurde, während die Wasserstrahlpumpe wirkte, durch Auskochen möglichst von Luft befreit, doch gelang dies nicht vollständig, wie kleine, beim Gefrieren auftretende Bläschen zeigten.

Uebrigens enthielt Apparat I das gleiche Material wie die Röhren I und II, Apparat II dasselbe wie R_3.

Es wurde die Erstarrungstemperatur sowohl bei langsamem Gefrieren von unten herauf, wie auch nach vorhergehendem Ueberkalten bestimmt und andererseits die Schmelztemperatur ermittelt, indem nach Erstarren des Benzols der Apparat, mit Watte umgeben, im Zimmer langsam erwärmt wurde.

Der zur Reduction der Beobachtungen an Apparat I erforderliche Druckcoëfficient des Thermometers betrug nach besonderen Versuchen 0,135° für 1 Atmosphäre.

Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Versuche.

Erstarrungstemperatur		Schmelztemperatur	
Bei 0 Atmosph. T_E^0	bei 1 Atmosph. T_E^1	bei 0 Atmosph. T_S^0	bei 1 Atmosph. T_S^1
A. Versuche mit Benzol, von dem in R_1 und R_2 abdestillirt worden ist.			
a. Versuch mit Reagenzglas			
—	5,34	—	5,43
b. Versuch mit Apparat I			
—	5,39	—	5,44
* 5,38	—	5,40	5,43
c. Versuch mit Apparat II			
—	5,34	—	5,43
—	5,40	—	5,435
B. Versuche mit Benzol, von dem später in R_3 destillirt wurde.			
a. Versuche mit dem Reagenzglas			
—	5,45	—	5,49
—	5,44	—	5,48
b. Versuch mit Apparat II			
5,43	—	5,43	—

Aus dieser Uebersicht geht hervor, dass der Erstarrungspunkt etwas tiefer liegt als der Schmelzpunkt. Für die Benzolsorte, mit der R_1 und R_2 gefüllt wurden, ergibt sich der Erstarrungspunkt bei Atmosphärendruck im Mittel bei

5,37°, der Schmelzpunkt im Mittel bei 5,43°, für das Benzol, mit dem R_3 gefüllt wurde, der Erstarrungspunkt bei 5,445°, der Schmelzpunkt bei 5,485°. Der Schmelzpunkt des Benzols, von dem in R_1 und R_2 destillirt wurde, im luftleeren, nur von Benzoldämpfen erfüllten Raume zeigte sich bei 5,40 für das Benzol, von dem in R_3 destillirt ward, bei 5,43°. Einer der Versuche, bei dem nach erreichter Constanz des Thermometers der Hahn geöffnet wurde, der mit * bezeichnete, gestattete eine directe Beobachtung der Erhöhung des Schmelzpunktes mit steigendem Druck, die sich in Uebereinstimmung mit der späteren genaueren Untersuchung als 0,03° für eine Atmosphäre ergab. Hiernach folgt für den Schmelzpunkt im nur von Benzoldämpfen erfüllten Raume für das Benzol in R_1 und R_2 5,43° – 0,03 = 5,40, für das Benzol in R_3 5,485 – 0,03 = 5.455°.

5. Aufstellung der Apparate; die Messung der Drucke. Zwei der Versuchsröhren (zuerst R_1 und R_2, später R_2 und R_3) wurden nebst der Barometerröhre in ein mit gereinigtem Quecksilber gefülltes, starkwandiges Glas gesetzt, an einem Stativ befestigt und nebst einer in Millimeter getheilten Glasscala in deutlicher Sehweite des Fernrohrs eines Kathetometers aufgestellt.

Die Quecksilberkuppen der Röhren wurden durch Licht, welches von einem grossen Schirm von Seidenpapier reflectirt war und durch kleine, aus dunklem Carton gefertigte und auf langen Glasstäben verschiebbare Schirmchen abgeblendet wurde, sehr deutlich sichtbar gemacht. Die geschlossenen Enden der Versuchsröhren tauchten möglichst tief in ein Becherglas mit Kühlflüssigkeit (filtrirter Kochsalzlösung und geschabtem Eis, oder Wasser und geschabtem Eis) die durch ein Luftgebläse in beständiger Bewegung und durch Nachgiessen von warmem Wasser oder Nachschütten von geschabtem Eis auf constanter Temperatur erhalten wurde.

Zur Temperaturmessung des Kühlwassers diente ein Fuess'sches Thermometer aus Jenenser Glas, das in Zehntel Grade getheilt war und den Nullpunkt bei +0,02° hatte. Das Thermometer, das zwischen 0 und 6° und zwischen 15 und 30° mit einem von Hrn. Prof. Dr. Dorn calibrirten

Thermometer verglichen war, wurde ganz nahe an den geschlossenen Röhrenschenkel, und der Mittelpunkt des Thermometergefässes in die Höhe der Benzolmenisci gebracht. Correcturen des Thermometerstandes wegen des aus der Kühlflüssigkeit hervorragenden Fadens wurden nur dann berücksichtigt, wenn sie mehr als $-0{,}005^{0}$ betrugen.

Die Höhen der Hg-Menisci wurden durch das um eine verticale Axe drehbare Kathetometerfernrohr auf die Glasscala übertragen und somit die Druckdifferenz in den Röhren gemessen. Die Genauigkeit der Ablesung betrug, da 7,8 Theilstriche der Ocularscala des Kathetometerfernrohrs auf 1 mm der Glasscala fielen und Zehntel der Ocularscala geschätzt werden konnten, $1/(7{,}8 \,.\, 10) = 0{,}013$ mm.

Eine vollständige Ablesung zerfällt in folgende einzelne Theile:

1. Ablesung der Temperatur der Kühlflüssigkeit am Thermometer.

2. Der Stand der Hg-Kuppe im Barometer wird auf der Ocularscala abgelesen.

3. Diese Ablesung wird auf die Millimeterscala übertragen.

4. a. b. c. } der Stand der Hg-Kuppe in { R_1, R_2, R_1 } auf der Ocularscala abgelesen.

5. Uebertragung dieser Ablesungen auf die Millimeterscala.

6. Ablesung des Standes der Hg-Kuppe im Barometer auf der Ocularscala.

7. Ablesung der Temperatur der Kühlflüssigkeit.

8. Uebertragung der Ablesung 6 auf die Millimeterscala.

Eine Correctur wegen der Ausdehnung des Glasmaassstabes war nicht nothwendig, da sie erst auf die vierte Decimale von Einfluss wäre.

Aus den Temperaturablesungen 1 und 7 wurde das arithmetische Mittel genommen. Beobachtungen, bei denen diese beiden Temperaturablesungen um mehr als $0{,}05^{0}$ variirten, wurden nicht berücksichtigt. — Ebenso wurde aus den Barometerständen das Mittel genommen. Beobachtungen, bei denen dieselben um mehr als 0,15 differirten, wurden als nicht zuverlässige bei Seite gelassen.

Um die drei Ablesungen 4 zu machen, bedurfte es nur einer kleinen Drehung des Fernrohrs um das Kathetometerstativ. Diese Ablesungen wurden meist binnen 10 Secunden ausgeführt, und es ist somit eine Temperaturschwankung in der Kühlflüssigkeit während dieser drei Ablesungen, und somit eine Unrichtigkeit in der Bestimmung der relativen Druckdifferenz in den beiden Röhren nicht zu befürchten. Eben in diesem Umstande liegt der Vorzug dieser Ablesungsmethode.

Eine volle Ablesung nahm bei einiger Uebung eine halbe bis höchstens eine und eine halbe Minute in Anspruch.

6. Die Beobachtungen. Es wurden Beobachtungen gemacht zuerst an R_1 und R_2, später an R_2 und R_3. Bei den ersten Beobachtungen (vom 4. Dec. 1888 bis 24. Dec. 1888) wurde die Kühlflüssigkeit ca. 5 Minuten, bei den späteren (vom 6. April 1889 bis 28. April 1889) auf einige über die Dauer des Temperaturausgleiches zwischen Kühlflüssigkeit und Benzol gemachte Versuche hin 10 bis 15 Minuten auf constanter Temperatur erhalten, ehe eine Ablesung gemacht wurde. Bei den letzten Beobachtungen suchte ich möglichst nahe an den experimentell zu 5,445° bestimmten Schmelzpunkt heranzukommen. Besonders erwähnt sei noch, dass in keiner der Röhren, weder beim Gefrierenlassen, noch beim Aufthauen im Benzol eine Luftblase bemerkt wurde. Luft war also im Benzol nicht enthalten. Ich lasse nun die aus den Beobachtungen zusammengestellten Tabellen, soweit sie zur Berechnung der Druckcurven benutzt wurden folgen[1]): P bezieht sich hierbei auf die Drucke über festem, p auf die über flüssigem Benzol. Die Indices deuten die verschiedenen Röhren an. t ist die Temperatur der Kühlflüssigkeit.

---

1) Ausser diesen Tabellen liegen noch eine grössere Anzahl zur Berechnung nicht benutzter Beobachtungen vor, die aus meiner Dissertation: Ueber einige physikalische Eigenschaften des Benzols. Halle a. S. 1890 zu ersehen sind.

5. Dec. 1888. **Tabelle a.**

I	II	III	IV	V	VI
					III — V
t	p_1	P_2	$p_1 - P_2$	P_2 ber.	P_2 beob. — P_2 ber.
1,43	28,49	27,05	1,42	—	—
1,91	29,34	27,97	1,37	27,962	+0,008
3,27	31,62	30,75	0,87	30,758	−0,008
4,42	33,77	33,33	0,44	33,320	+0,010
4,70	34,23	33,96	0,27	33,971	−0,011
4,89	34,61	34,43	0,18	34,419	−0,011
5,09	35,00	34,87	0,13	34,872	−0,002
5,35	35,43	35,40	0,03	—	—

9. Dec. 1888. **Tabelle b.**

I	II	III	IV	V	VI
t	p_2	P_1	$p_2 - P_1$	p_2 ber.	p_2 beob. — p_2 ber.
+1,18	28,16	26,46	1,67	28,170	−0,010
+2,83	30,94	29,85	1,09	30,929	+0,011
+4,10	33,19	32,55	0,64	33,182	+0,008
+4,56	34,01	33,57	0,44	34,026	−0,016
+4,69	34,24	33,91	0,33	34,268	−0,028
+5,08	35,02	34,77	0,26	34,999	+0,020

9. April 1889. **Tabelle c.**

I	II	III	IV	V	VI	V′	VI′
t	p_1 beob.	P_2 beob.	$p_1 - P_2$	p_1 ber.	P_2 ber.	p_1 beob. — p_1 ber.	P_2 beob. — P_2 ber.
−0,87	25,12	22,69	2,43	25,104	22,766	+0,016	−0,076
+0,02	26,41	24,33	2,08	26,405	24,269	+0,005	+0,061
+0,93	27,76	26,05	1,71	27,799	25,916	−0,039	+0,134
+1,91	29,49	27,91	1,58	29,487	27,957	+0,013	+0,047
+4,00	32,99	32,31	0,68	32,978	32,301	+0,012	+0,009
+4,59	34,06	33,69	0,37	34,058	33,674	+0,002	+0,016
+4,96	34,75	34,56	0,19	34,749	34,559	+0,001	+0,001
+5,29	35,37	35,27	0,10	35,374	35,364	−0,004	−0,094

Unter Zugrundelegung der Fischer'schen Formel P (oder p) $= a + bt + ct^2$ wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate errechnet aus Tab. a:

$$P_2 = 24{,}46 + 1{,}7032 \,.\, t + 0{,}06816 \,.\, t^2.$$

Aus Tab. b: (A)

$$p_2 = 26{,}315 + 1{,}53095 \,.\, t + 0{,}035\,014 \,.\, t^2.$$

Die Curven schneiden sich bei $t = 5{,}325$. Für $t = 5{,}325$ ist:

$$\frac{dp_2}{dt} = 1{,}905, \quad \frac{dP_2}{dt} = 2{,}428, \quad \frac{dP_2}{dt} - \frac{dp_2}{dt} = 0{,}523.$$

Aus Tab. c:

$$p_1 = 26{,}375 + 1{,}4947 \,.\, t + 0{,}039\,037 \,.\, t^2$$
$$P_2 = 24{,}234 + 1{,}7463 \,.\, t + 0{,}067\,626 \,.\, t^2. \qquad \text{(B)}$$

Schnittpunkt der Curven bei $t = 5{,}31$. Dafür:

$$\frac{dp_1}{dt} = 1.910, \quad \frac{dP_2}{dt} = 2{,}464, \quad \frac{dP_2}{dt} - \frac{dp_1}{dt} = 0{,}554.$$

25. April 1889. **Tabelle d.**

t	P_2	p_3	$p_3 - P_2$	p_3 ber.	p_3 beob. — p_3 ber.
*2,37	29,03	30,26	1,23	30,250	+0,010
*3,93	32,39	33,00	0,61	32,938	+0,062
*5,02	34,80	34,97	0,17	34,968	+0,012
*5,29	35,40	35,48	0,08	35,491	—0,011
5,34	35,53	35,54	0,01	—	—

27. April 1889.

t	p_2	p_3	$p_2 - p_3$	p_3 ber.	p_3 beob. — p_3 ber.
3,24	31,63	31,66	—0,03	31,718	—0,068
*4,61	34,23	34,23	0,00	34,190	+0,040
*4,99	34,81	34,81	0,00	—	—
*5,38	35,70	35,70	0,00	35,667	+0,033

28. April 1889.

t	p_3	P_2	$p_3 - P_2$	p_3 ber.	p_3 beob. — p_3 ber.
*2,99	31,30	30,44	1,14	31,288	+0,012
*4,38	33,74	33,40	0,34	33,761	—0,021
*5,01	34,88	34,71	0,17	34,949	—0,069
*5,40	35,67	35,77	—0,10	—	—

26. April 1889 Vormittag. **Tabelle e.**

t	p_2	P_3	$p_2 - P_3$	P_3 ber.	P_3 beob. — P_3 ber.
°2,30	30,10	28,81	1,32	28,760	+0,050
°3,89	32,86	32,07	0,79	32,096	—0,026
°5,01	34,90	34,63	0,25	34,675	—0,025
°5,19	35,23	35,07	0,16	35,107	+0,013
°5,38	35,63	35,57	0,06	35,568	+0,012

26. April 1889. Nachmittag.

t	P_2	P_3	$P_3 - P_2$	P_3 ber.	P_3 beob. — P_3 ber.
°2,02	28,35	28,17	0,18	28,212	—0,042
°3,84	32,18	32,01	0,17	31,976	+0,034
°4,99	34,71	34,63	0,08	34,627	+0,003
°5,19	35,17	35,12	0,05	35,107	—0,037
°5,37	35,56	35,58	0,02	35,544	+0,026

Aus Tab. *d* aus 10 mit * versehenen Beobachtungen:

$$p_3 = 26,6577 + 1,3908 \,.\, t + 0,0527 \,.\, t^2.$$

Aus 10 mit ⁰ versehenen Beobachtungen der Tabelle e: (C)

$$P_3 = 24,608 + 1,632 \,.\, t + 0,07533.$$

Schnittpunkt der Curven bei $t = 5,58$. Hierfür:

$$\frac{dp_3}{dt} = 1,979, \quad \frac{dP_3}{dt} = 2,473, \quad \frac{dP_3}{dt} - \frac{dp_3}{dt} = 0,494.$$

Die aus den Gleichungen (A) (B) (C) sich ergebenden Schmelzpunkte (5,31, 5,325 und 5,58) fallen nicht genau mit den experimentell zu 5,40 und 5,455 ermittelten Schmelztemperaturen zusammen. Indessen ist die Uebereinstimmung

so gut, wie nach der Sachlage zu erwarten, und auf die weiteren Rechnungen und Schlüsse ist der kleine Unterschied von keinem besonderen Einfluss.

7. Vergleichung der experimentellen Resultate mit der Theorie. Bestimmung der Schmelzwärme des festen Benzols. Nach Clausius[1]) ist:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{E \cdot r}{T \cdot s}$$

und, wenn die Drucke über fester und flüssiger Substanz im Schmelzpunkte einander gleich sind (was nach obigem bei Benzol der Fall ist):

$$\frac{dP}{dt} - \frac{dp}{dt} = \frac{E \cdot q}{T \cdot s}.$$

Es bedeutet hierbei:

p den Druck über flüssiger } Substanz,
P „ „ „ fester }
T die absolute Temperatur des Schmelzpunktes,
E das Wärmeäquivalent,
q die Schmelzwärme,
r die Verdampfungswärme der flüssigen Substanz,
s das specifische Volumen des Dampfes.

Von den Grössen E, T, q, r, s sind bekannt:

$$T = 273 + 5{,}58 = 278{,}58, \qquad E = 424.$$

r ist von Regnault mit vorzüglichen Hülfsmitteln, wahrscheinlich aber mit nicht ganz reiner Substanz bestimmt worden:

$$L = C_B \cdot t + r = 109{,}0 + 0{,}244 \cdot t - 0{,}0_3 13 \cdot t^2,$$

wo L die ganze Wärme, C_B die specifische Wärme des flüssigen Benzols ist. Auf 5,58° bezogen ergibt sich:

$$r = 108{,}13.$$

Das in cbm gemessene Volumen eines Kilogramms Benzoldampf lässt sich für die Schmelztemperatur leicht nach Avogadro's Regel berechnen, indem man aus den Gleichungen (A), (B), (C) den zu der betreffenden Schmelztemperatur (5,31°, 5,325°, 5,58°) gehörigen Druck entnimmt (35,41 mm, 35,45 mm, 36,06 mm). Es folgt so:

$$s_{5,31^0}^{35,41\,\mathrm{mm}} = 6{,}281, \qquad s_{5,325^0}^{35,45\,\mathrm{mm}} = 6{,}275, \qquad s_{5,58^0}^{36,06\,\mathrm{mm}} = 6{,}174.$$

---

1) Clausius, Mechan. Wärmetheorie. 1. p. 180.

Folgende Tabelle stellt die theoretischen und experimentellen Werthe für dp/dt zusammen:

dp/dt	experim.	theoret.
A)	1,905	1,929
B)	1,910	1,928
C)	1,979	1,962
Im Mittel:	1,931	1,940

Um auch $dP/dt - dp/dt$ theoretisch bestimmen zu können, fehlt noch die Grösse q. Diese ist zwar schon von Fischer bestimmt worden ($q = 30{,}085$). Ich stand indessen von der Benutzung dieses Werthes ab, da das von mir verwendete Benzol ein anderes physikalisches Verhalten zeigte, wie das Fischer'sche, und zog es daher vor, die Schmelzwärme nochmals nach dem von Fischer[1]) gewählten Verfahren zu bestimmen. Ich begnüge mich, da die Versuchsanordnung ganz die nämliche, wie bei Fischer war, mit der Anführung der Ergebnisse.

Wird die wahre specifische Wärme bei der Temperatur t als lineare Function derselben $(a + bt)$ angenommen, ist t_1 die Anfangs-, t_2 die Endtemperatur im Calorimeter, so ergibt der calorimetrische Versuch für die mittlere specifische Wärme zwischen t_1 und t_2:

$$C_B = a + \tfrac{1}{2} b (t_1 + t_2).$$

Aus den Resultaten:

C_B	t_1	t_2
0,3539	5,38°	19,48°
0,3553	5,38	19,36
0,3682	7,72	24,41
0,3761	6,71	29,89

erhielt ich nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$C_B = 0{,}31705 + 0{,}002\,989\, t.$$

Fischer gibt dafür:

$$C_B = 0{,}3102 + 0\,002\,168 \,.\, t.$$

Nach Kopp $\left(\text{specifische Wärme} = \frac{\Sigma \text{ Atomwärme}}{\Sigma \text{ Atomgewicht}}\right)$ ergibt sich:

$$C_B = \frac{10{,}8 + 13{,}8}{71{,}98 + 6} = 0{,}316.$$

Die Bestimmung der specifischen Wärme des festen Benzols, sowie der Schmelzwärme desselben wurden ebenfalls nach Fischer ausgeführt und ergaben:

1) Fischer, Inauguraldissertation. Darmstadt 1886. p. 37 u. f.

	c_B	q
	0,2046	30,210
	0,1995	30,132
	0,2098	30,193
	0,1990	30,180
Mittel:	0,2032	30,182

Fischer gibt für:

c_B: 0,319 (wahrscheinlich zu gross) q: 30,085.

Nun sind alle zur Bestimmung von $dP/dt - dp/dt$ erforderlichen Grössen ermittelt. Folgende Tabelle lässt einen Vergleich der theoretisch und experimentell für $dP/dt - dp/dt$ gefundenen Werthe zu:

Aus Gleichung:	$dP/dt - dp/dt$ exper.	$dP/dt - dp/dt$ theoret.
A)	0,523	0,539
B)	0,554	0,538
C)	0,494	0,547
Mittel:	0,524	0,541.

Es zeigt sich, dass die aus den Gleichungen C, d. h. aus den an R_3 gemachten Beobachtungen gewonnenen experimentellen Daten für $dP/dt - dp/dt$ die grössten Abweichungen von den theoretischen Werthen aufweisen, obwohl die zu Grunde liegenden Beobachtungen mit der grössten Sorgfalt gemacht worden sind. Die Abweichung beträgt 10 Proc. Vielleicht ist der Grund dieser Abweichung darin zu suchen, dass die Beobachtungen, aus denen der Werth von dp_3/dt berechnet worden ist, an drei verschiedenen Tagen, (am 25., 27. und 28. April 1889) gemacht worden sind. Die aus den Gleichungen (B) gefolgerten experimentellen Resultate zeigen die geringsten Abweichungen von den theoretischen (in maximo 3 Proc. des ganzen Werthes). Die experimentellen Mittelwerthe zeigen eine gute Uebereinstimmung mit den theoretischen Mittelwerthen.

Aenderung des Schmelzpunktes des Benzols mit dem Druck.

1. Historisches. Clausius[1]) stellt für die Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Druck folgende Relation auf:

1) Abhandlungen über diesen Gegenstand: Clausius, Mechanische Wärmetheorie. 1. p. 172. William Thomson, Phil. Mag. (3) 37. p. 123. 1850. Bunsen, Pogg. Ann. 81. p. 562. 1850. Hopkins, Cosmos. 5. p. 469. 1854. R. v. Helmholtz, Wied. Ann 30. p. 405. 1887.

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(\sigma - \tau)}{E \cdot r'}.$$

T absolute Temperatur des Schmelzpunktes, p der Druck, σ das specifische Volumen der flüssigen, τ das specifische Volumen der festen Substanz. $E = 424$, r' die Schmelzwärme.

2. Das specifische Gewicht des flüssigen und des festen Benzols. Eine äusserst sorgfältige Untersuchung des flüssigen Benzols auf seine Dichte wurde von Lachowicz[1]) vorgenommen. Er verwendet nur völlig luftfreies Benzol und erhält für die Dichte desselben bei 5,5°:

$$d_{5,5} = 0,8885.$$

Ueber das specifische Gewicht des festen Benzols liegen meines Wissens keine Daten vor. Dasselbe war also zu ermitteln.

Die Apparate. Der Apparat hatte folgende Gestalt: Ein etwa 10—15 cm langes und etwas über 1 cm weites Glasrohr war an einem Ende zugeschmolzen. An das andere Ende wurde ein bedeutend engeres, etwa 3,5 mm weites und etwa 120 cm langes Rohr angeschmolzen. (S. Fig. 3 Taf. III). Am offenen Ende hatte das engere Rohr eine kleine Auftreibung, um ein kleines Reagenzgläschen über die Oeffnung stülpen zu können. Etwa 45 cm aufwärts von dem conischen Uebergang der weiteren in die engere Röhre war die letztere etwas ausgezogen und scharf nach abwärts gebogen. Die beiden Röhrenstücke waren selbstverständlich sorgfältig gereinigt worden. Das Füllen der Röhrchen mit luft- und wasserfreiem Benzol geschah auf folgende Weise:

Das Benzol war durch zweimaliges Ausfrieren und nachheriges Destilliren von Natrium gereinigt und von Wasser befreit worden. Die Röhre wurde zunächst ganz mit luftfreiem Benzol nach dem § 3 angegebenen Verfahren gefüllt und das Reagenzgläschen unter Hg abgezogen. Durch vorsichtiges Erwärmen der Röhre von *a* bis *d* wurde das in diesem Stück befindliche Benzol herausgetrieben und durch beständiges Bestreichen des Stückes *cd* mit dem Brenner ein Heraufsteigen und Uebertreten des Quecksilbers nach *A*

1) Lachowicz, Ber. d. chem. Ges. 1888. p. 2206.

verhindert. Während dessen wurde bei *b* das Röhrchen mit der Spirituslampe abgeschmolzen.

Es wurden zwei solcher Röhren gefüllt. Die erste R_a, die nicht ganz luftfreies Benzol enthielt, wurde zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des flüssigen Benzols benutzt. Die zweite R_b, mit fast völlig luftfreiem Benzol, diente zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des festen Benzols und des Ausdehnungscoëfficienten des festen und des flüssigen Benzols.

Die Röhren wurden nahe an der Abschmelzung mit einem horizontalen Diamantstrich versehen, der bei den Beobachtungen als Marke, auf die die Menisci bezogen wurden, diente. — Ich will hier bemerken, dass die Messungen für den convexen Meniscus sich auf den höchsten, für den concaven auf den tiefsten Punkt der Meniscusoberfläche beziehen, und die wegen einer derartigen Beobachtungsweise nothwendigen Volumencorrecturen überall angebracht sind.

a) *Das specifische Gewicht des flüssigen Benzols.* Bei der Temperatur von 5,5° wurde der Abstand des Benzolmeniscus von der Marke gemessen, sodann die Röhre oberhalb der Marke zerschnitten und durch Auswägen mit Hg von 0° calibrirt. Die Masse des eingeschlossenen Benzols folgte aus einer vorhergegangenen Wägung der gefüllten Röhre und einer Wägung der leeren. Die Reduction auf den leeren Raum ist angebracht. Es ergab sich aus den Beobachtungen an R_a:

$$d_{5,5} = 0,88752$$

aus Beobachtungen an R_b:

$$d_{4,96} = 0,88811 \qquad d_{7,95} = 0,88491$$
$$d_{5,97} = 0,88704 \qquad d_{9,02} = 0,88384$$
$$d_{6,94} = 0,88605 \qquad d_{9,95} = 0,88293$$

Der mittlere Ausdehnungscoëfficient des flüssigen Benzols zwischen 5 und 10° ergab sich aus den Beobachtungen an R_b zu:

$$\alpha_{5-10} = 0,001\,168.$$

b) *Das specifische Gewicht des festen Benzols.* Ich brachte das Benzol in R_b unter beständigem Aufklopfen in geschabtem Eis zum Gefrieren. Es zeigte sich dabei im Inneren des Benzols, das zu einem hellen, klaren Kern erstarrte, eine



anscheinend hohle, von Benzoldämpfen erfüllte Spindel, die der Genauigkeit der Messungen Abbruch zu thun drohte. Nach langem Probiren gelang es die Hohlspindel zu beseitigen, indem ich das Benzol von Centimeter zu Centimeter von unten herauf gefrieren liess. Dann wurde das Röhrchen aus dem Eis herausgehoben, in ein Becherglas, das mit Kühlwasser von 0° gefüllt war, gestellt, und eine Glasscala dicht am engen Röhrchen befestigt. Nachdem die Temperatur des Wassers 10 Minuten constant gehalten war, wurde der Abstand des Meniscus vom Diamantstrich abgelesen. Nun setzte ich das Röhrchen der Luft so lange aus, bis ich sicher war, dass das am Glase anliegende Benzol abgethaut war. Dann wurde das Röhrchen sammt Scala in vorher präparirtes Kühlwasser von etwas höherer Temperatur gesetzt, das Benzol wieder langsam zum Gefrieren gebracht und der Abstand des Benzolmeniscus vom Diamantstrich abgelesen. Nach Beendigung dieser Versuche folgte wieder eine Calibrirung der Röhre mit Hg.

Die Versuche bei 0, 2, 3 und 4° ergaben für die Dichten:

$d_0 = 1{,}01084 \qquad d_2 = 1{,}00863 \qquad d_3 = 1\,00707 \qquad d_4 = 1{,}00619$

und hieraus durch Extrapolation:

$$d_{5,5} = 1{,}004\,875.$$

Der Ausdehnungscoëfficient des festen Benzols zwischen 0 und 4° ist nach obigen Zahlen:

$$\alpha_{0-4} = 0{,}0_3 871.$$

3. Das specifische Volumen des flüssigen und des festen Benzols bei 5,5. Lege ich das Maasssystem der mechanischen Wärmetheorie zu Grunde, so ergibt sich als das specifische Volumen des flüssigen Benzols bei 5,5° der Werth: $\sigma = 0{,}001\,126\,74$,

als das specifische Volumen des festen Benzols bei 5,5° der Werth: $\tau = 0{,}0_3\,995\,15$.

Daher: $\sigma - \tau = 0{,}0_3\,131\,59$.

4. Die Werthe für dT/dp. Setzen wir obigen Werth für $\sigma - \tau$ in die Clausius'sche Formel:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(\sigma - \tau)}{E \cdot r} \times 10333 \frac{\text{kg}}{\text{qm}}$$

ein und benutzen für r' den früher gefundenen Werth $r' = 30{,}182$, so ergibt sich:

$$\frac{dT}{dp} = 0{,}029596,$$

d. h. einer Druckzunahme um eine Atmosphäre entspricht eine Erhöhung des Schmelzpunktes um $0{,}0296^{0}$.

Experimentelle Bestimmung der Aenderung des Schmelzpunktes mit dem Druck.

5) Der Apparat und das Material. Der Apparat, dessen ich mich bediente, um die Erhöhung des Schmelzpunktes mit dem Drucke experimentell nachzuweisen, ist in Fig. 4 schematisch dargestellt. Er bestand im wesentlichen aus folgenden Theilen:

1) dem Glascylinder mit Rothgussverschluss zur Aufnahme des zu untersuchenden Benzols (1),
2) der Compressionspumpe (2),
3) der künstlichen Atmosphäre (3),
4) dem Luftmanometer (4).

Der starkwandige, oben plan geschliffene Glascylinder A von etwa 4 cm innerem Durchmesser (vgl. Fig. 5) ist in die aussen mit Schraubengewinden versehene Fassung B mit Glycerin und Bleiglätte eingekittet. Auf B kann der Deckel D aufgeschraubt werden; da eine zwischen seinen Boden und den Rand von A gelegte Lederscheibe zur Dichtung nicht recht genügte, wurde durch Mennigekitt nachgeholfen, der vor dem Zusammensetzen auf die Schraubenwindungen von B aufgetragen wurde.

Der Deckel D trägt zunächst einen Stutzen E mit angelöthetem Bleirohr zur Verbindung mit der Compressionspumpe, ferner einen zweiten Stutzen F, der ein Schutzrohr für das Thermometer aufnimmt.

Die Druckpumpe erlaubte einen Ueberdruck von 4—5 Atmosphären herzustellen; gemessen wurde derselbe durch das sorgfältig calibrirte geschlossene Luftthermometer, dessen Angaben unter Berücksichtigung der Temperatur reducirt wurden. Bei M (Fig. 4) war ein Hahn zum Auslassen der Luft angebracht. Das für diese Versuche eigens aus Jenenser Glas angefertigte Thermometer war in $^{1}/_{20}{}^{0}$ auf der

Theilmaschine der physikalisch-technischen Reichsanstalt getheilt und mit einem von Prof. Dorn calibrirten Normalthermometer verglichen. Mit seinem unteren Theile tauchte es in Quecksilber in der Schutzröhre; die Scalentheile ragten von etwa 4,7° über die Fassung der Schutzröhre heraus.

Ich hatte für diese Versuche nochmals 3 kg Benzol von Kahlbaum bezogen, das thiophenfrei war und schon beim ersten Ausfrieren die für reines Benzol charakteristischen wasserhellen Tafeln zeigte.

6. Die Versuche. Die Versuche gingen folgendermaassen von statten: durch eine Kältemischung wurde das gesammte Benzol im Cylinder zum Gefrieren gebracht und unter 0° abgekühlt. Darauf wurde die Kältemischung entfernt und der Cylinder der Zimmerluft, die eine Temperatur von 10—12° hatte, ausgesetzt. Der Gang der Temperatur wurde am Thermometer von 3 zu 3 und später von 2 zu 2 Minuten abgelesen, bis merkliche Constanz eintrat, was bei diesem Benzol bei 5,41° erfolgte. Die Hähne Q und R wurden nun geöffnet, der Hahn M geschlossen und die Pumpe in Thätigkeit gesetzt. Das Thermometer stieg während des Pumpens rasch an. Nachdem das Hg im geschlossenen Manometerschenkel bis zur gewünschten Höhe gestiegen ist, wird der Hahn Q geschlossen, und der Stand der Hg-Kuppe im geschlossenen Schenkel vermerkt, und darauf die Temperatur abgelesen. Thermometer- und Manometerstand wurden etwa von 2 zu 2 Minuten notirt.

Fiel das Quecksilber im Manometer um mehr als 3 mm (was bei einem Drucke von 5 Atmosphären einer Druckerniedrigung um 0,17 Atmosphären gleichkommt) so wurde der Druck durch die Pumpe um den Fehlbetrag erhöht.

Zeigte das Thermometer nach dem Ansteigen Constanz, so wurde bei M der Hahn geöffnet und dadurch der Druck plötzlich auf Atmosphärendruck verringert. Der Thermometerstand wurde wieder notirt. Es wurden im ganzen auf diese Weise vier Versuche (ein Vorversuch mit schon gebrauchtem Benzol und drei andere Versuche mit gutem Benzol) gemacht. Zur Berechnung des Druckes wurde aus den abgelesenen Ständen der Hg-Menisci im Manometer das

Mittel genommen und darnach das Volumen der Luft im geschlossenen Manometerschenkel bestimmt. Ich lasse das Schema eines Versuches vom 12. December 1889, wobei das bessere Benzol verwendet wurde, folgen.

Bei Atmosphärendruck und geöffneten Hähnen *M*, *P*, *Q* wurde abgelesen:

Abstand des Hg-Meniscus von der Marke am Manom.	Zeit	Temperatur (corr.)
31,39 cm	6^h 40′	5,433
—	6 41	5,418
—	6 $42^1/_2$	5,406
—	6 44	5,406

Hahn *M* geschlossen, die Pumpe in Thätigkeit gesetzt, darauf Hahn *Q* geschlossen.

49,95 cm	6^h $45^1/_2$′	5,553
50,10	6 47	5,547

Q geöffnet. Die Pumpe wieder in Thätigkeit gesetzt. Hahn *Q* geschlossen.

49,95 cm	6^h 48′	5,547

M und *Q* geöffnet.

31,39 cm	6^h 49′	5,428
—	— $50^1/_2$	5,407
—	— 51	5,408
—	— 54	5,407

Es ergibt sich hieraus: der mittlere Abstand des Hg-Meniskus von der Marke = 49,97 mm. Temperaturerhöhung bei Drucksteigerung 0,141°. Temperaturerniedrigung beim Nachlassen des Druckes = 0,140°.

7. **Resultate der Versuche. Vergleichung der experimentellen Resultate mit den theoretischen.** Ich stelle die Resultate in folgender Tabelle zusammen:

Druckänderung angegeben in: cm Hg	Atmosph.	Temperaturänderung experimentell Temp.-Erhöhung	Temp.-Erniedr.	theoretisch
a. Vorversuch mit gebrauchtem Benzol:				
372,98	4,937	0,147	0,139	0,146
b. Versuche mit reinem Benzol.				
230,00	2,975	0,095	0,095	0,088
373,44	4,943	0,141	0,140	0,146
374,27	4,954	0,141	0,145	0,147

Zur Berechnung der theoretischen Schmelzpunkterhöhung benutzte ich den aus der Clausius'schen Formel hervorgehenden Werth:

$$\frac{dT}{dp} = 0\,029596.$$

Berechne ich die experimentelle Schmelzpunkterhöhung bei Druckzunahme um eine Atmosphäre aus jeder der gemessenen Beobachtungen, so erhalte ich dafür die Werthe:

$$\frac{dT}{dp} = 0{,}02896 \quad 0{,}03193 \quad 0{,}02853 \quad 0{,}02907.$$

Im Mittel daraus für:

$$\frac{dT}{dp} : 0{,}02965.$$

Dieser auf experimentellem Wege gefundene Werth zeigt eine gute Uebereinstimmung mit dem theoretischen.

Schluss.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, die Resultate meiner Untersuchungen zusammenzufassen.

Der erste Abschnitt liefert eine experimentelle Bestätigung der Kirchhoff'schen Theorie für Benzol:

1) Die Curve der Dampfdrucke über festem Benzol ist eine andere als die der Dampfdrucke über flüssigem Benzol.

2) Die beiden Curven treffen einander im Schmelzpunkte.

3) Die Differenz der Differentialquotienten der Drucke nach der Temperatur im Schmelzpunkte ist 0,524 (theoretisch 0,541).

Es haben also meine Untersuchungen die nach einer anderen Methode gemachten Beobachtungen von Ramsay und Young bestätigt, haben aber zugleich den Beweis geliefert, dass die Vorwürfe, welche die Herren Ramsay und Young Hrn. Fischer machen, dass er sich bei seinen Berechnungen einer unbrauchbaren Formel und bei seinen Beobachtungen einer unzuverlässigen Methode bedient habe, nicht zutreffen. Der Grund für die Unrichtigkeit der Fischer'schen Resultate dürfte darin zu suchen sein, dass das von Fischer verwendete Benzol nicht thiophenfrei war. Abgesehen davon, dass Fischer in seiner Abhandlung nirgends einer Prüfung

des Benzol auf Thiophen Erwähnung thut, zeigte in der That das Benzol, welches Fischer zur Bestimmung der Schmelzwärme benutzt hatte, und von dem noch eine kleine Quantität vorhanden war, einen beträchtlichen Gehalt an Thiophen, wie Hr. Prof. Döbner die Güte hatte zu constatiren.

Der zweite Abschnitt hat für Benzol auf experimentellem Wege eine genügend genaue Bestätigung der von Clausius aufgestellten Gesetze für die Zunahme der Schmelztemperatur mit der Erhöhung des Druckes geliefert.

Die Arbeit ist auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. Dorn im physikalischen Laboratorium der Universität Halle ausgeführt.

VII. *Ueber Messungen der Dielectricitätsconstanten der Dämpfe und über die Mossotti-Clausius'sche Theorie der Dielectrica;* *von* ***Peter Lebedew.***

Ueber die Dielectricitätsconstanten der Dämpfe liegen bisher nur Messungen von Klemenčič[1]) vor, welcher nach einer Methode gearbeitet hat, die sich als vortheilhaft für niedrigsiedende Körper erwies.

Der Zweck der nachfolgenden experimentellen Untersuchung war, eine Methode auszuarbeiten, welche sich auf Dämpfe hochsiedender Körper anwenden lassen würde, und sie an der Bestimmung der Dielectricitätsconstanten einiger Dämpfe zu prüfen.

Der Gedanke lag nahe, nach einer Beziehung zu suchen, welche die gefundenen Dielectricitätsconstanten der Dämpfe mit den bekannten Dielectricitätsconstanten derselben Körper im flüssigen Zustande verbindet: eine solche ergibt sich aus der zuerst von Mossotti, dann von Clausius auf Grundlage der Ideen Faraday's ausgearbeiteten Theorie der dielectrischen Polarisation. Unter gewissen Voraussetzungen hat Clausius die Beziehung gefunden, welche die relative Raumerfüllung der Körper mit ihrer Dielectricitätsconstante verbindet; da eine experimentelle Prüfung dieser Beziehung noch nicht vorliegt, habe ich sie an der Hand des vorliegenden Beobachtungsmaterials in der zweiten Hälfte dieser Abhandlung durchzuführen versucht.

Der experimentelle Theil umfasst:

§ 1. Die Methode.
§ 2. Die Apparate.
§ 3. Die auftretenden Fehler.
§ 4. Die Resultate der Messungen.
§ 5. Ueber mögliche Veränderungen der Methode.

---

1) J. Klemenčič, Wien. Ber. (2) **91.** p. 712. 1885; Exner's Rep. **21.** p. 571. 1885; Beibl. **10.** p. 109. 1886.

Der theoretische Theil (§ 6) enthält die Prüfung der Mossotti-Clausius'schen Theorie.

Es sei mir hier gestattet, Hrn. Prof. Dr. F. Kohlrausch für die Unterstützung und das Interesse, welches er meiner Arbeit stets zu Theil werden liess, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

§ 1. Die Messmethode.

Die Dielectricitätsconstanten der Dämpfe wurden aus Capacitätsmessungen ermittelt, indem zwei nahe gleiche Condensatoren miteinander verglichen wurden, von denen der eine constante Capacität hatte, während im anderen einmal Luft, das andere Mal Dampf das Dielectricum bildete.

Bezeichnen wir durch C' resp. C'' die Capacitäten des zweiten Condensators, wenn dieser mit Luft, resp. Dampf gefüllt ist, und durch K' resp. K'' die Dielectricitätsconstanten der Luft, resp. des Dampfes, so ist:

$$\frac{K''}{K'} = \frac{C''}{C'}. \tag{1}$$

Das Verhältniss der Condensatorcapacitäten wurde nach einer abgeänderten Methode von Hopkinson[1]) bestimmt.

Es wurde in folgender Weise verfahren (vgl. Fig. 1).

Die inneren Belegungen der Condensatoren, welche dauernd miteinander und mit dem Electrometer verbunden sind, werden zur Erde abgeleitet und dann die äusseren Belegungen zu den Potentialen $+(V_1 + \Delta')$ resp. $-(V_2)$ geladen; hierin bedeuten V_1 und V_2 die Potentiale der beiden Batteriezweige B_1 und B_2 und Δ' diejenige electromotorische Kraft, welche dem $(+)$ Zweige durch Einschalten einer entsprechenden Strecke des Widerstandes, durch welchen ein Hülfselement N geschlossen ist, hinzugefügt wird.

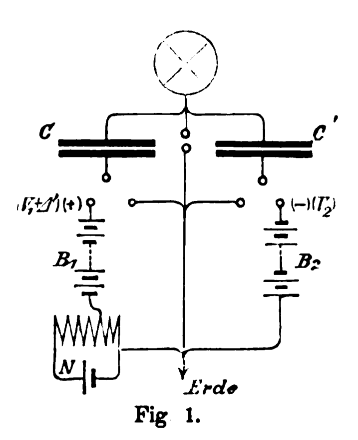


Fig. 1.

1) Hopkinson, Proc. Roy. Soc. of Lond. **26.** p. 298. 1877; Beibl. **1.** p. 565. 1877.

Hierauf wird die Erdleitung zu den inneren Belegungen unterbrochen und dann jede äussere Belegung von der Batterie getrennt und zur Erde abgeleitet: dann wird das Electrometer im allgemeinen einen Ausschlag geben.

Wählen wir Δ' so, dass das Electrometer in Ruhe bleibt, so sind die Electricitätsmengen, welche in beiden Condensatoren (mit den Capacitäten C und C') inducirt waren, einander entgegengesetzt gleich:

$$C(V_1 + \Delta') - C' V_2 = 0,$$

$$(2) \qquad \frac{C'}{C} = \frac{V_1 + \Delta'}{V_2}.$$

Aus zwei beobachteten Ausschlägen des Electrometers für Δ_1' und Δ_2' lässt sich Δ' in bekannter Weise interpoliren.

Da es bei den Messungen der Dielectricitätsconstanten der Dämpfe darauf ankommt, das Verhältniss (2) bis auf Bruchtheile von einem Zehntausendstel zu ermitteln und eine solche Constanz der Batterie für eine mehrstündige Versuchsdauer nicht vorauszusetzen ist, so ist es nothwendig, die Batteriezweige zu vertauschen, um von den Schwankungen ihrer electromotorischen Kraft unabhängig zu sein, was bei annähernder Gleichheit der Zweige und der Condensatoren bequem ausführbar ist.

Bezeichnen wir mit Δ'_+ resp. Δ'_- die dem $(+)$ Zweige der Batterie hinzugefügten electromotorischen Kräfte, wenn der constante Condensator C positiv, resp. negativ geladen wird, so folgt aus (2):

$$\frac{C'}{C} = \frac{V_1 + \Delta'_+}{V_2} = \frac{V_2}{V_1 + \Delta'_-}$$

$$(3) \qquad \left(\frac{C'}{C}\right)^2 = \frac{V_1 + \Delta'_+}{V_1 + \Delta'_-}.$$

Bei jeder Füllung des Condensators müssen für die Bestimmung der Werthe Δ'_+ und Δ'_- je zwei Ablesungen und für den Nullpunkt des Electrometers eine gemacht werden. Will man sich von zufälligen Einstellungsfehlern des Electrometers befreien, so muss man die Beobachtungsreihe wiederholen; da bei starker Schwankung der Zimmertemperatur der Nullpunkt des empfindlichen Electrometers langsam wandert und das Verhältniss der Batteriezweige sich stetig verändert,

ist es zweckmässig, die Beobachtungsreihe in umgekehrter Folge zu wiederholen; waren die Ablesungen in gleichen Zeitintervallen gemacht, so fallen die durch allmähliche zeitliche Veränderungen der Batterieen und des Electrometers auftretenden Fehler heraus. Bei den angestellten Versuchen gab eine zweimalige Wiederholung der beschriebenen Doppelreihe 20 Einzelablesungen, aus denen die Grössen Δ'_+ und Δ'_- berechnet wurden.

Ist der variable Condensator mit Luft gefüllt, so ist seine Capacität C', wie sie sich aus den Grössen C, V_1 und Δ'_+ und Δ'_- nach (3) ergibt. Ist er mit Dampf gefüllt, so ist seine Capacität C'' und die entsprechenden Grössen C, V_1 und Δ''_+ und Δ''_-. Das gesuchte Verhältniss (1) lässt sich demnach schreiben:

$$(4) \qquad \frac{K''}{K'} = \frac{C''}{C'} = + \sqrt{\frac{(V_1 + \Delta''_+)}{(V_1 + \Delta''_-)} \cdot \frac{(V_1 + \Delta'_-)}{(V_1 + \Delta'_+)}}.$$

Berücksichtigen wir, dass in (4) V_1 gross ist gegenüber den anderen Grössen, so folgt die Beziehung:

$$(5) \qquad K'' = K' \left[1 + \frac{(\Delta''_+ - \Delta''_-) - (\Delta'_+ - \Delta'_-)}{2\,V_1}\right].$$

Hierin ist die auf den leeren Raum = 1 bezogene Dielectricitätsconstante der Luft K' aus den Messungen von Boltzmann[1]) und Klemenčič[2]) bekannt.

Als Einheit der electromotorischen Kraft diente ein Normalelement der Batterie; dann ist das Potential $V_1 = n$, wo n die Anzahl der Elemente des Batteriezweiges bedeutet.

§ 2. Die Apparate.

1) Die Versuchsanordnung und die Wippe. Die bei den Capacitätsmessungen vorkommenden Umschaltungen wurden von einer Wippe besorgt, welche in Fig. 2 schematisch dargestellt ist.

In ein leichtes Brettchen, dessen Länge ca. 27 cm beträgt, und welches an einer harten Feder R befestigt ist, sind mit Schellack isolirt, die Platinstifte P_1, P_2, S_1 und S_2 eingesetzt, die paarweise miteinander und durch feine biegsame Leiter L_1

1) L. Boltzmann, Wien. Ber. (2) **69.** p. 812. 1874; Pogg. Ann. **155.** p. 403. 1875; G. Wiedemann, Electr. **2.** p. 50. 1883.

2) J. Klemenčič, l. c. p. 736.

und L_2 mit den äusseren Belegungen der Condensatoren C_1 und C_2 verbunden sind; der Metallstift T ist durch den biegsamen Leiter L_3 zur Erde abgeleitet.

Das Brettchen kann in die Lage $\alpha\alpha$ gebracht werden und wird dort durch eine Hemmung (die in der Figur weggelassen ist) festgehalten; ein leiser Druck löst die Hemmung und das Brettchen schwingt in die Lage $\beta\beta$ und schnappt dort ein.

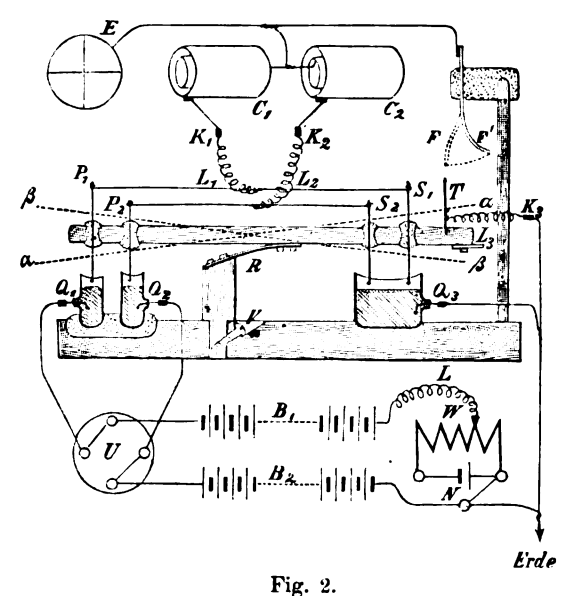


Fig. 2.

Bringt man das Brettchen in die Lage $\alpha\alpha$, nachdem man die Feder F' nach F gebracht hat, so werden die äusseren Belegungen der Condensatoren C_1 resp. C_2 durch L_1 resp. L_2, P_1 resp. P_2, die durch Schellack isolirten Quecksilbernäpfchen Q_1 resp. Q_2 und durch den Umschalter U mit den Batteriezweigen B_1 resp. B_2 verbunden; die inneren Belegungen und das Electrometer E werden durch die Feder F, den Stift T und die Leitung L_3 zur Erde abgeleitet.

Lässt man das Brettchen nach $\beta\beta$ hinüberschwingen, so tritt in der Nähe der Gleichgewichtslage Folgendes ein: zuerst werden die inneren Belegungen mit dem Electrometer von der Erde getrennt dadurch, dass die Feder F den Stift T verlässt und in die Lage F' hinausschwingt; dann werden die äusseren Belegungen von der Batterie getrennt und schliesslich durch die Stifte S_1 und S_2 und durch den Quecksilbernapf Q_3 zur Erde abgeleitet. Das Brettchen schwingt weiter und schnappt in der Lage $\beta\beta$ ein.

Der Umschalter U gestattet die Batteriezweige B_1 und B_2 miteinander auszuwechseln. Durch Abzweigen eines durch einen

grossen Widerstand W geschlossenen Normalelementes N konnte das Potential des Zweiges B_1 um Bruchtheile eines Elementes verändert werden.

Das Brettchen der Wippe machte 14 ganze Schwingungen in 1 Sec. bei einer ersten Amplitude von 25 mm; die beschriebene Umschaltung ging bei einer Verschiebung um 3 mm vor sich und die Umschaltung dauerte weniger als 0,002 Sec.

Durch Lösen der Schraube V und der Klemmen K_1, K_2 und K_3 konnte das Brettchen behufs Reinigung der Wippe entfernt werden.

2) Der Dampfcondensator (Fig. 3). Die Flüssigkeit, deren Dampf untersucht werden sollte, befand sich in einem Tropfgefässe T, welches mittelst der Quecksilberdichtung Q auf dem Rohre R aufsass; die Flüssigkeit tropfte in die Glasröhre R und gelangte so in das Messingrohr W ($d = 2{,}5$ cm, $l = 60$ cm), welches, nach E. Wiedemann[1]), mit Kupferspähnen gefüllt war;

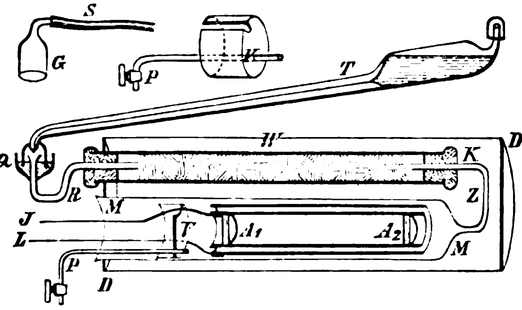


Fig. 3.

sowohl das Rohr W, als auch der Glasmantel M, in welchem sich der Condensator befand, wurden durch den Dampfmantel DD auf eine (durch drei Thermometer controlirte) Temperatur von 100° C. oder 125° C. erhitzt; im ersten Falle diente Wasser, im zweiten Amylalkohol als Heizflüssigkeit.

In W verdampfte die zu untersuchende Flüssigkeit und ihr Dampf erwärmte sich bis zu der Temperatur des Bades; durch das Zuleitungsrohr Z, welches mittelst eines Kautschukstopfens K im Rohre W befestigt war, gelangte der Dampf in den Glasmantel MM, wo sich der Condensator befand.

Der Condensator bestand aus zwei concentrischen, stark vernickelten Messingröhren (äusserer Durchmesser des inneren

1) E. Wiedemann, Pogg. Ann. **157.** p. 3. 1876.

$d_1 = 2{,}5$ cm, innerer Durchmesser des äusseren $d_2 = 2{,}9$ cm, Länge $l = 49$ cm), welche durch vier Quarzplättchen voneinander isolirt waren: diese Quarzplättchen waren nach Tegetmeier und Warburg[1]) parallel zur optischen Axe geschnitten.

Da das innere Rohr durch zwei Asbestpfropfen A_1 und A_2 geschlossen und das Lumen zwischen dem äusseren und dem Glasmantel durch Watte ausgefüllt war, musste der Dampf zwischen den Condensatorbelegungen strömen.

Damit die Dämpfe, welche erheblich schwerer sind als Luft, nicht nur den unteren Theil des Condensators füllen, wurde eine Messingvorlage V verwendet (sie ist in Fig. 3 oben vergrössert perspectivisch dargestellt); ist das Rohr P durch einen Hahn geschlossen, so kann der Dampf nur durch die oben angebrachte Austrittsöffnung entweichen und muss also zuerst den ganzen Condensator füllen. Durch diese Austrittsöffnung ging auch die Zuleitung J, ein harter Kupferdraht, zu dem inneren Condensatorcylinder, während die Zuleitung L zu dem äusseren Cylinder an der Glaswand lag.

Durch passende Neigung des Tropfgefässes T konnte die Tropfenzahl, also auch die Dampfgeschwindigkeit im Condensator regulirt werden.

Sollte der Dampf durch Luft ersetzt werden, so wurde das Tropfgefäss T entfernt und an seine Stelle die Glocke G gesetzt, welche durch den Schlauch S und zwischengeschaltete Filtrir- und Trockenapparate mit einem Luftgasometer in Verbindung stand: ein constanter Luftstrom konnte beliebig lange durchgeleitet werden und durch das Rohr P wurden mittelst einer Saugpumpe die schwereren Dämpfe abgesaugt.

3) Der Vergleichscondensator war ein Luftcondensator und bestand aus zwei concentrischen Messingröhren, deren Durchmesser dieselben waren, wie bei dem Dampfcondensator; das äussere Rohr war jedoch länger ($L = 60$ cm), das innere hingegen kürzer ($l = 45$ cm) und war vom ersten durch Schellackplättchen isolirt. Im inneren Cylinder befand sich eine Messingröhre (Durchmesser $d = 2$ cm), welche mehr oder weniger herausgezogen werden konnte; dadurch konnte die Capacität dieses Vergleichscondensators etwas verändert werden.

---

1) F. Tegetmeier u. E. Warburg, Wied. Ann. **32.** p. 444. 1887.

Vor Beginn der Versuche wurde derselbe so regulirt, dass seine Capacität um wenige Tausendstel grösser war, als die des Dampfcondensators, wenn letzterer mit Luft und kleiner, wenn er mit Dampf gefüllt war.

4) Die zwei Batterieen bestanden aus je 100 Clarkelementen. 190 davon waren nach dem Modell von Hrn. Prof. Quincke[1]) hergestellt; jedes Element hatte einen Widerstand von 100 bis 130 Ohm, sodass jeder Batteriezweig einen inneren Widerstand von 10000 bis 13000 Ohm aufwies.

10 Elemente hatten die übliche grössere Form und konnten einzeln mit dem geschlossenen Normalelement nach der Compensationsmethode electrometrisch verglichen werden.

In derselben Weise wurden dann je 10 Elemente der Batterie mit den 10 calibrirten Elementen verglichen.

Die relative Aenderung der electromotorischen Kraft der Batterietheile belief sich in drei Monaten auf weniger als fünf Tausendstel.

5) Das Normalelement, auf welches die Spannung der Batterie zurückgeführt wurde, war ein Clarkelement von kleinem inneren Widerstande; es wurde während der Versuchsdauer durch einen Widerstand von 10000 Ohm geschlossen, was die electromotorische Kraft in keiner merklichen Weise beeinflusste.

Im Verlaufe der Untersuchung war das Element im ganzen nicht weniger als 100 Stunden geschlossen und zeigte zum Schlusse eine Abnahme von weniger als fünf Tausendstel, ein Betrag, um welchen sich auch die nichtgeschlossenen Elemente gegeneinander verändert hatten.

Ein Umschalter gestattete den einen oder den anderen Pol des Elementes zur Erde abzuleiten; durch einen Stöpsel konnte eine passende electromotorische Kraft abgezweigt werden.

6) Das Electrometer war ein Mascart'sches, dessen Nadel durch eine Trockensäule geladen wurde und dessen eines Quadrantenpaar zur Erde abgeleitet war.

Für ein Clarkelement gab das Electrometer einen einseitigen Ausschlag von über 600 Scalentheilen. Bei Conden-

1) G. Quincke, Verhandl. d. Naturforscherverš. zu Bremen. Abth 2. p. 53. Leipzig 1890.



satorladungen gab eine Differenz von 0,1 Element des ladenden Batteriezweiges einen Ausschlag von 20 bis 25 Scalentheilen; somit war eine Aenderung der Capacität um weniger wie 0,0001 nachweisbar.

Die Zuleitungen zum Electrometer und zur Wippe befanden sich in metallischen, zur Erde abgeleiteten Hüllen.

7) Ein Schaltbrett bestand aus Quecksilbernäpfchen, welche auf Schellackstäbchen standen; es gestattete, die gewünschten Verbindungen (vgl. § 3) rasch und sicher herzustellen.

8) Bei den Thermometern, welche die Temperatur des Dampfbades angaben, wurden die Siedepunkte bestimmt.

9) Das Barometer war ein Fortin'sches.

§ 3. Die Fehlerquellen und ihre Untersuchung.

Die zu messende „Electrisirungszahl" der Dämpfe betrug $(K'' - 1) < 0{,}01$ und deshalb erschien die Bestimmung der Condensatorcapacität bis auf $\pm 0{,}0_3 1$ als erwünscht. Eine entsprechende Empfindlichkeit der Messung lässt sich durch Vergrösserung des ladenden Potentials einerseits und durch gesteigerte Empfindlichkeit des Electrometers andererseits erreichen; die auftretenden Fehlerquellen können jedoch die angestrebte Genauigkeit erheblich beeinträchtigen und müssen deshalb sorgfältig untersucht werden.

Die Fehlerquellen zerfallen in: 1) zufällige, 2) Isolationsstörungen, 3) zeitlich-veränderliche und 4) constante.

1) Zufällige Fehler.

a. Die Ablesungsfehler (Electrometer, Thermometer und Barometer); sie waren bei den gemachten Untersuchungen weit unter der geforderten Fehlergrenze und konnten keinen Einfluss ausüben.

b. Die Verunreinigung der verwendeten Flüssigkeiten konnte nur minimal sein; ihr Luftgehalt würde auch keinen wesentlichen Einfluss ausüben können.

c. Eine Erschütterung der Batterie oder der Condensatoren kann erhebliche Störungen verursachen und muss deshalb sorgfältig vermieden werden.

d. Die Oberfläche des Quecksilbers in den Näpfen

der Wippe musste immer blank sein; bei unreiner Oberfläche gab das Electrometer unbestimmt veränderliche Einstellungen.

2) Isolationsstörungen, soweit sie nicht den Dampfcondensator betrafen, konnten immer nur zufällige sein. Im Dampfcondensator hing die Isolation von dem durchgeleiteten Dampfe ab: während in Luft die Ladung minutenlang ohne Verlust gehalten wurde, ist es mir nicht gelungen, bei Wasserdampf eine genügende Isolation herzustellen (stundenlanges Kochen der Quarzblättchen in destillirtem Wasser hatte nur wenig Erfolg). Die Dämpfe von Benzol, Toluol und Aethyläther zeigten keinen merklichen Einfluss auf die Isolation, hingegen die anderen untersuchten Dämpfe in verschiedenem Maasse.

Welchen Einfluss diese Isolationsstörungen auf das Resultat ausüben, wird weiter unten erörtert; hier sollen ihre Untersuchungen besprochen werden.

a. Die Isolation der Zuleitungen, der inneren Belegungen und des Electrometers für kleinere Spannungen wurde dadurch geprüft, dass man, nachdem die äusseren Condensatorbelegungen zur Erde abgeleitet waren, durch Berühren der Feder F (siehe Fig, 2) mit dem Finger, das System auf ca. $^1/_2$ Volt lud und die Abnahme des Ausschlages des Electrometers beobachtete.

b. Die Isolation der Condensatoren gegen hohe Spannungen (ca. 150 Volt) wurde untersucht, indem man die inneren Belegungen zur Erde ableitete, die äusseren mit der Batterie verband und dann die inneren von der Erde isolirte: die Nadel des Electrometers musste bei vollkommener Isolation in Ruhe bleiben; andernfalls begann die Nadel sich zu bewegen und ging nach einiger Zeit über die Scala. Damit bei der Capacitätsbestimmung während der Umschaltung durch die Wippe (also in 0,002 Sec.) das Electrometer durch Leitung einen Ausschlag von weniger als 1 Scalenth. bekam, musste bei diesem Versuche der Gang der Nadel weniger als 1 Scalenth. in 0,002 Secunden oder weniger als 500 Scalenth. pro Secunde sein, was auch immer erfüllt war.

c. Die Isolation der äusseren Condensatorbelegungen gegen die Erde sollte so gut sein, dass die Verbindung mit der Batterie die electromotorische Kraft der letzteren um weniger als

$0{,}0_3 1$ ihres Gesammtbetrages, oder, bei 100 Elementen, um weniger als 0,01 Element beeinflusst. Dazu wurden die beiden Batteriezweige durch ein Verbindungsstück mit gleichnamigen Polen gegeneinander geschaltet; der freie Pol der einen Batterie wurde zur Erde abgeleitet, der der anderen mit dem Electrometer verbunden: das Electrometer gab einen constanten Ausschlag, der von der Ungleichheit der beiden Batterieen herrührte (weniger als 0,2 Element); wurde nun das Verbindungsstück beider Batterieen mit der äusseren Belegung eines Condensators verbunden und beeinträchtigte dies die Spannung der zur Erde abgeleiteten Batterie, so änderte sich dementsprechend der Ausschlag des Electrometers. Es wurde immer gefunden, dass der Normalcondensator keinen Einfluss ausübte und der Dampfcondensator einen solchen von weniger wie 0,002 Element.

3) Fehler, welche durch zeitliche Veränderungen der Apparate hervorgebracht werden. Hierher gehören alle Aenderungen, welche durch nicht weiter controlirbare Ursachen hervorgebracht werden und während einer Versuchsdauer von $3^1/_2$ bis 4 Stunden vor sich gehen.

a. Wie die Aenderung der electromotorischen Kraft der Batteriezweige und die Verschiebung des Nullpunktes des Electrometers durch passende Anordnung der Beobachtungen eliminirt werden, ist in § 1 besprochen.

b. Die Schwankungen der electromotorischen Kraft des Normalelementes wurden controlirt, indem das letztere nach der electrometrischen Compensationsmethode mit zwei willkürlich gewählten Elementen der Batterie während der Versuchsdauer mehrmals verglichen wurde; die Schwankungen standen unterhalb der Beobachtungsfehler (ca. 0,002).

c. Durch Schwankungen der Temperatur des Dampfbades wird die Capacität des Dampfcondensators, welcher sich ungleich ausdehnen kann, verändert; die Versuche ergaben für das Intervall von 20° C. bis 100° C. eine Capacitätsänderung von $0{,}0_4 5$ pro 1° C. Da die Temperatur gewöhnlich nur um wenige Zehntelgrad schwankte, so war dieser Fehler zu vernachlässigen. Ein directer Einfluss der Schwankung des Luftdruckes auf die Dichte des untersuchten Dampfes ist zu vernachlässigen.

d. Vergleicht man verschiedene Capacitätsbestimmungen einer Versuchsreihe, so findet man Abweichungen durchschnittlich von $\pm 0{,}0_3 2$, was sich zum Theil durch starke Schwankungen der Zimmertemperatur, welchen der Normalcondensator ausgesetzt war, erklären lässt. Um den Apparat nicht erheblich complicirter zu machen, musste ich auf ein Bad für den Normalcondensator verzichten.

Noch grössere Schwankungen, über $\pm$ 0,001, wie sie bei Aethylformiat und Aethylpropionat vorkamen, müssen als zufällige angesehen werden.

4) Constante Fehlerquellen. Hierunter lassen sich diejenigen Fehlerquellen zusammenfassen, welche den Apparaten eigen sind und sich nicht eliminiren lassen. Von diesen hat Klemenčič[1]) besonders hervorgehoben: 1) die Absorption der Dämpfe durch die Metallbelegungen des Condensators, wodurch die Entfernung zwischen diesen verkleinert wird und 2) das constante, von dem Dielectricum des Condensators unabhängige Inductionsvermögen des Isolationsmittels, welches die beiden Belegungen an gewissen Stellen trennt. Bei meinen Versuchen war die Temperatur mindestens 20° C. höher als der Siedepunkt der untersuchten Flüssigkeit und die Entfernung der Condensatorbelegungen ca. 2 mm; andererseits waren die Quarzplättchen so klein gewählt, dass sie weniger als ein Tausendstel des Zwischenraumes zwischen den Condensatorbelegungen einnahmen. Diese Fehlerquellen wären also zu vernachlässigen. Ausser diesen treten noch zwei andere auf.

a. Bei der Verdrängung des Dampfes durch Luft (oder umgekehrt) lässt es sich nicht vermeiden, dass der Dampf (resp. Luft) in kleineren Quantitäten zurückbleibt, welcher Fehler die Dielectricitätsconstante zu klein ausfallen lässt.

Bei den Versuchen wurde vor Beginn der Messungen das 30 bis 100-fache Volumen des Vorwärmers *W* (siehe Fig. 3) von Luft (resp. Dampf) durchgeleitet, und es wurde angenommen, dass dann die Verunreinigung weniger als 1 Proc. betrug.

b. Die grösste Fehlerquelle war jedoch die für einige Dämpfe mangelhafte Isolation des Dampfcondensators. Die durch Leitung während der Umschaltung auf die inneren Be-

1) J. Klemenčič, l. c. p. 720.

legungen übergehende Electricitätsmenge war verhältnissmässig wenig störend; da jedoch die Leitung eine electrolytische war, trat nach der Entladung Polarisation auf und beeinflusste die Ausschläge des Electrometers: die Nadel stellte sich nicht fest ein, sondern verschob sich langsam. Bei Benzol, Toluol und Aethyläther waren diese Verschiebungen unmerklich, bei den anderen Dämpfen lagen sie unter 5 Scalenth. in 30 Secunden, während welcher Zeit die Einstellung des Electrometers abgelesen wurde; dadurch wurde die Capacität des Dampfcondensators um weniger als $0{,}0_3 2$ unsicher bestimmt.

Bei Aethylpropionat waren die Einstellungen des Electrometers unsicherer; bei Wasserdampf waren die Schwankungen der Electrometerausschläge so gross, dass keine Messung gemacht werden konnte.

Die Vermeidung dieser Fehlerquelle würde sich jedoch (vgl. § 5) nur durch wesentliche Umänderungen des Dampfcondensators erzielen lassen.

§ 4. Die Dielectricitätsconstanten einiger Dämpfe.

Die Flüssigkeiten, deren Dämpfe untersucht wurden, waren von C. F. Kahlbaum in Berlin bezogen; die mit einem Sternchen * bezeichneten dienten früher Hrn. Tereschin für seine Untersuchungen, die anderen waren frisch geliefert.

Die Messungen ergaben das Verhältniss der Dielectricitätsconstante des Dampfes zu der der Luft bei der Temperatur des Dampfcondensators und dem herrschenden Luftdrucke.

Die Dielectricitätsconstante K' der Luft ist nach Boltzmann[1]) und Klemenčič[2]) $K' = 1{,}0_3 59$ bei 760 mm und 0° C.; beachtet man, dass die Grösse $(K - 1)$ der Dichte des Gases proportional ist, so ergibt sich die Dielectricitätsconstante der Luft bei 760 mm

bei	0° C.	$K' = 1{,}0_3 59$,
„	100 „	„ $= 1{,}0_3 43$,
„	120 „	„ $= 1{,}0_3 41$.
„	126 „	„ $= 1{,}0_3 40$.

1) L. Boltzmann, l. c. p. 812.
2) J. Klemenčič l. c. p. 736.



Mit Hülfe dieser Werthe für Luft wurden die Dielectricitätsconstanten der Dämpfe berechnet und auf 760 mm Druck reducirt.

Als Beispiel mögen hier zwei Beobachtungsreihen aus der Versuchsreihe Nr. 14 angeführt werden. In der nachfolgenden Tabelle bedeuten: R' die Ruhelage des Electrometers, E_1', E_2', E_3' und E_4' seine Einstellungen nach der Entladung der Condensatoren, welche den electromotorischen Zusatzkräften Δ'_{1+}, Δ'_{1-}, Δ'_{2+} und Δ'_{2-} entsprechen (vgl. § 1); aus diesen können dann die Grössen Δ'_{+} und Δ'_{-} interpolirt werden. Das gleiche gilt auch für die doppeltgestrichelten Werthe.

Luft. $T = 100^0$ C. $B = 764$ mm.

	R'	Δ'_{1+}	E_1'	Δ'_{1-}	E_2'	Δ'_{2+}	E_3'	Δ'_{2-}	E_4'
4h 45m	474	±0,0	472	+0,3	476	+0,1	451	+0,4	451
4 55	76	„	73	„	77	„	49	„	53
4 56	78	„	76	„	81	„	54	„	58
5 04	81	„	81	„	81	„	53	„	62
Mittelw.	477	±0,0	475	+0,3	479	+0,1	452	+0,4	456

Aethylalkohol. $T = 100^0$ C. $B = 764$ mm.

	R''	Δ''_{1+}	E_1''	Δ''_{1-}	E_2''	Δ''_{2+}	E_3''	Δ''_{2-}	E_4''
6h 04m	492	+0,5	511	−0,2	478	+0,6	492	−0,3	501
6 13	95	„	12	„	84	„	92	„	04
6 14	95	„	14	„	80	„	91	„	05
6 22	97	„	15	„	82	„	92	„	07
Mittelw.	495	+0,5	513	−0,2	481	+0,6	492	−0,3	504

(Die Pfeile geben die Reihenfolge der Beobachtungen an).

Es ergeben sich:

Aus E_1' und E_3' $\quad \Delta'_{+} = -0{,}009$,
„ E_2' „ E_4' $\quad \Delta'_{-} = +0{,}309$,
„ E_1'' „ E_3'' $\quad \Delta''_{+} = +0{,}586$,
„ E_2'' „ E_4'' $\quad \Delta''_{-} = -0{,}261$.

Nach der Formel (5) lässt sich die Dielectricitätsconstante K'' des Dampfes berechnen, indem wir $K' = 1{,}0_3 43$ setzen und berücksichtigen, dass die Anzahl der Elemente des ladenden Batteriezweiges $n = 90$ war:

$$K'' = K'\left(1 + \frac{(\varDelta''_+ - \varDelta''_-) - (\varDelta'_+ - \varDelta'_-)}{2n}\right)$$
$$= 1{,}0_3 43\left(1 + \frac{+ 0{,}847 + 0{,}318}{180}\right),$$
$$K'' = 1{,}00690.$$

Berücksichtigen wir, dass bei Gasen die Grösse $(K - 1)$ dem Drucke direct proportional ist, und dass während des Versuches der Luftdruck $B = 764$ mm war, so ergibt sich die Dielectricitätsconstante des Aethylalkoholdampfes für 760 mm und 100° C.:

$$K = 1{,}00686 \text{ oder abgerundet } K = 1{,}0069.$$

Eine „grosse“ Versuchsreihe umfasste fünf abwechselnde Füllungen des Dampfcondensators mit: Luft — Dampf — Luft — Dampf — Luft. Die vier Differenzen der Capacitäten ergeben vier Werthe für die Dielectricitätsconstante, welche in den Columnen I, II, III, IV angegeben sind.

In der Tabelle bedeutet N die Ordnungsnummer der Versuchsreihe, und K den Mittelwerth der Dielectricitätsconstante für die Versuchstemperatur T.

Tabelle I.

Die Dielectricitätsconstanten der Dämpfe bei 760 mm.

N		T	I	II	III	IV	K
4	Benzol	100	1,0030	1,0028	1,0028	1,0026	1,0027
8	„	„	27	27	26	26	
7	„	„	28	27	—	—	
18	Toluol	126	1,0044	1,0043	—	—	1,0043
1	Aethyläther . .	100	1,0045	1,0044	1,0046	1,0046	1,0045
13	„ . .	„	43	42	46	45	
15	„ . .	„	45	44	46	—	
6	*Methylalkohol .	100	1,0056	1,0057	1,0057	1,0057	1,0057
5	„ .	„	58	57	—	—	
14	Aethylalkohol .	100	1,0069	1,0065	1,0067	1,0067	1,0065
2	„ .	„	62	59	—	—	
3	„ .	„	60	60	—	—	
11	„ .	„	69	69	—	—	
10	*Methylformiat .	100	1,0071	1,0068	1,0069	1,0069	1,0069
9	*Aethylformiat . .	100	1,0083	1,0090	1,0083	1,0076	1,0083
12	*Methylacetat . .	100	1,0073	1,0072	—	—	1,0073
16	*Aethylpropionat	119	1,0151	1,0136	—	—	1,0140
17	„	122	146	127	—	—	

Für Aethyläther fand Klemenčič[1]) bei 0° C. und 760 mm $K = 1,0074$, während aus meinen Versuchen $K = 1,0061$ folgen würde.

Trotz aller Bemühungen gelang es mir nicht, die Dielectricitätsconstante des Wasserdampfes zu bestimmen, da in seiner Gegenwart die Quarzisolation des Dampfcondensators bei 125° C. versagte. Aus Vorversuchen, welche in einem Luftbade von über 160° C. ausgeführt waren, ergab sich für Wasserdampf $K = 1,001$; dieser Werth ist jedoch nur als Angabe der Grössenordnung aufzufassen.

§ 5. Ueber Messungen der Dielectricitätsconstanten von Dämpfen.

Die gewonnenen Erfahrungen über die ausgearbeitete Methode lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

a. Die angewandte Methode hat den Vortheil, frei von den Capacitäten und den Rückständen der Zuleitungen und der Wippe zu sein; mit den angewandten Hülfsmitteln gibt sie eine Genauigkeit der Einzelmessung von $\pm 0,0_3 1$.

b. Die kleinen Schwankungen der Capacität des Normalcondensators, welche von den Veränderungen der Zimmertemperatur herrühren, würden sich vermeiden lassen, wenn man den Normalcondensator im Dampfmantel, in welchem sich der Dampfcondensator befindet, aufstellt.

c. Um die störenden Einflüsse der Polarisation im Dampfcondensator zu vermeiden, würde man die Isolationsfüsschen, auf welchen die innere Belegung ruht, nicht auf die äussere Belegung, sondern auf Metallplättchen stützen, welche zur Erde abgeleitet sind: dann kann bei der Ladung keine Electricität von der äusseren Belegung auf die innere übergehen und die Polarisation ist ausgeschlossen.

d. Bei der Anwendung eines frei in die Atmosphäre mündenden Dampfcondensators kann die Dielectricitätsconstante des Dampfes mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0_3 2$ bestimmt werden; diese Methode kann in den Fällen geboten sein, wo die Isolation aus irgend welchen Gründen nicht in dem heissen Dampfraum angebracht werden könnte und die

1) J. Klemenčič, l. c. p. 757.

mechanische Verbindung der beiden Condensatorbelegungen ausserhalb zu machen wäre. Ein geschlossener Condensator ist jedoch wegen geringerem Flüssigkeitsverbrauch und rascher Aufeinanderfolge der Messungen vorzuziehen; die Zuleitung zu der inneren Belegung kann durch ein Quarzfenster in die Hülle geführt werden.

e. Eine kleine Aenderung in der Wippe würde gestatten, die Messungen erheblich sicherer zu machen: bei der in Fig. 2 gegebenen Anordnung bleibt der Dampfcondensator dauernd in Verbindung mit dem Electrometer und beeinflusst seinen Ausschlag durch Leitung und Polarisation während der ganzen Zeit, bis sich das Electrometer einstellt (über 30 Sec.); dieser Einfluss kann dadurch vermindert werden, dass der Dampfcondensator sofort nach Beendigung der Entladung von dem Electrometer und dem Normalcondensator getrennt wird, was durch die Wippe selbst besorgt werden kann.

§ 6. Die Prüfung der Mossotti-Clausius'schen Theorie.

Auf Grundlage der Annahme Faraday's[1]), dass die Dielectrica aus kugelförmigen, sich nicht berührenden leitenden Körperchen bestehen, hat Mossotti[2]) die mathematische Theorie der dielectrischen Polarisation entwickelt; er behandelte die Frage in derselben Weise, wie Poisson den inducirten Magnetismus behandelt hatte und leitete daraus das allgemeine Verhalten der Dielectrica ab.

Unabhängig von Mossotti ist Clausius[3]) auf eine analoge Art der Behandlung der dielectrischen Polarisation gekommen. Bei der speciellen Annahme, dass die leitenden Molecüle kugelförmig sind und ihr Abstand gross ist gegenüber ihrem Durchmesser, fand er die einfache Beziehung, welche die relative Raumerfüllung g [d. h. das Verhältniss des von Molecülen des Körpers wirklich eingenommenen Volumens zu

1) M. Faraday, Exp. Res. **14.** Art. 1679.

2) F. O. Mossotti, Bibl. Univ. de Genève (Arch. des Sc. phys. et nat.) **6.** p. 193. 1847; Memoria di mat. e di fis. della Soc. Ital. d. Sc. residente in Modena **14.** (2) p. 49. 1850.

3) R. Clausius, Mechan. Wärmetheorie. Zweiter Theil; Mechan. Behandl. d. Electr. **3.** p. 94. Braunschweig 1879.

dem von dem ganzen Körper eingenommenen Volumen] und die Dielectricitätsconstante K des Körpers verbindet:

$$(6) \qquad g = \frac{K-1}{K+2},$$

$$(7) \qquad K = \frac{1+2g}{1-g}.$$

Die Dielectricitätsconstante des Körpers ist somit nur von seiner relativen Raumerfüllung bedingt.

In etwas abweichender Herleitung finden sich diese Sätze bei G. Wiedemann[1]) und Poincaré.[2])

Mascart und Joubert[3]) behandeln die Frage, indem sie die kugelförmigen Molecüle zunächst als nichtleitende Körper von grosser Dielectricitätsconstante auffassen; für den Grenzfall, dass die Molecüle nichtleitend sind und eine ausserordentlich hohe Dielectricitätsconstante haben (oder dass sie leitend sind) ergeben sich die Beziehungen (6) und (7).

Bildet man aus (6) den Ausdruck:

$$(8) \qquad \frac{d}{g} = \frac{K+2}{K-1} \cdot d = D = \text{Const.},$$

worin d die Dichtigkeit des Körpers bedeutet, bei welcher seine Dielectricitätsconstante gleich K ist, so ist das Verhältniss (d/g) für denselben Stoff eine Constante und D ist die „Maximaldichte" des Körpers oder die Dichte seiner Molecüle. Diese Beziehung (8) wurde von Lorentz[4]) angegeben und von Negreano[5]) als empirische Formel vorgeschlagen.

Setzen wir nach Maxwell $K = n^2$ (worin n der Brechungsexponent für unendlich lange Wellen ist) und bilden den reciproken Werth von (8), so erhalten wir die Formeln von Lorentz[6]) und Lorenz.[7])

Die Beziehung (8) kann nur eine angenäherte sein, da die Voraussetzung, dass die Molecüle kugelförmig sind, in Wirk-

1) G. Wiedemann, Lehre von der Electr. **2.** p. 12. 1883.

2) H. Poincaré, Electricité et optique **1.** p. 41. Paris 1890.

3) E. Mascart et J. Joubert, L'électr. et le magnet. **1.** Art. 167. Paris 1886.

4) H. Lorentz, Wied. Ann. **9.** p. 642. 1880.

5) Negreano, Compt. rend. **104.** p. 425. 1887; Journ. de phys. (2) **6.** p. 569. 1887; Beibl. **11.** p. 463. 1887.

6) H. Lorentz, l. c. p. 654.

7) L. Lorenz, Wied. Ann. **11.** p. 77. 1880 u. **20.** p. 19. 1883.

lichkeit nicht zutrifft; eine Umformung, welche dieser Voraussetzung Rechnung tragen würde und den Zusammenhang der Dielectricitätsconstante des Körpers mit seiner Dichtigkeit allgemein ergäbe, lässt sich vorderhand noch nicht aufstellen, da über die Form der Molecüle nichts bekannt ist.

Die nachfolgende Prüfung der Beziehung (8) ist durchgeführt für:

1) Dichtigkeitsänderungen durch Druck,
2) „ „ „ Wärmeausdehnung,
3) „ „ „ Aggregatzustandsänderung,
4) die Beziehung zu den Resultaten der Gastheorie.

Es sei hier besonders hervorgehoben, dass die Beziehung (8), wie die Beobachtungen zeigen, auch für flüssige Körper angenähert gilt, obgleich die Voraussetzung der Rechnung, dass die Entfernung der Molecüle gross sei gegenüber ihrem Durchmesser, nicht erfüllt ist.

Die angeführten Dichtigkeiten d sind auf Wasser bei 4° C. bezogen und mittelst der bekannten Ausdehnungscoëfficienten γ auf die Temperatur reducirt, bei welcher die Dielectricitätsconstante K beobachtet wurde. Die Grössen d und γ, soweit sie nicht bei den Beobachtern angegeben sind, wurden den Tabellen von Landolt und Börnstein (Berlin 1883) entnommen.

1) Wirkung des Druckes.

Für Gase und Dämpfe, deren Dielectricitätsconstante sich wenig von 1 unterscheidet, lässt sich die Gl. (8) schreiben:

$$(K - 1) = \frac{3}{D} d, \tag{9}$$

d. h. für Gase und Dämpfe ist die Grösse $(K - 1)$ der Dichtigkeit oder, bei constanter Temperatur, dem Drucke direct proportional.[1]

Dieses Gesetz wurde von Boltzmann[2] gefunden und von Klemenčič[3] bestätigt.

2) Wärmeausdehnung.

Ist die Constante D bei irgend einer Dichte des Körpers ermittelt, so lässt sich die Dielectricitätsconstante K für

1) Vgl. Adler, Wien. Anzeiger (2) **27**. p. 277. 1890.
2) L. Boltzmann, l. c. p. 807.
3) J. Klemenčič, l. c. p. 736.

eine gegebene Dichte d berechnen, indem wir (8) nach K auflösen:

$$K = \frac{D + 2d}{D - d}. \tag{10}$$

Die Tabelle II enthält für einige Flüssigkeiten die bei mehreren Temperaturen beobachteten d und K. Aus einem Paar von Werthen ist D berechnet und daraus dann K für die anderen Temperaturen berechnet.

Tabelle II.

	T	d	D	K ber.	K beob.	
Benzol	17,3°	0,883	2,866	—	2,336	Palaz[1])
„	47,3	0,841	—	2,246	2,243	„
Toluol	17,2	0,867	2,772	—	2,365	„
„	47,2	0,838	—	2,300	2,255	„
Vaselinöl . .	17,1	0,880	3,094	—	2,192	Fuchs[2])
„ . .	57,9	0,849	—	2,135	2,141	„
Alkohol . . .	25	0,8009	0,8982	—	25,7	Rosa[3])
„ . . .	10	0,8129	—	29,6	27,5	„
Wasser . . .	25	0,9971	1,0371	—	75,7	„
„ . . .	31	0,9954	—	72,6	73,7	„
„ . . .	17	0,9988	—	79,2	78,7	„
„ . . .	10	0,9997	—	81,2	80,2	„
„ . . .	4	1,0000	—	81,8	82,3	„

Die Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe ist unerwartet gut. Die grösseren Abweichungen beim Alkohol lassen sich auf beträchtliche Schwankungen des beobachteten Werthes zurückführen. Es sei noch besonders darauf hingewiesen, dass bei den ersten drei Flüssigkeiten erheblichen Dichtigkeitsänderungen nur geringe Aenderungen der Dielectricitätsconstante entsprechen, während bei Alkohol und Wasser der Verlauf ein ganz anderer ist im Einklang mit der Rechnung.

Ueber die Abhängigkeit der Dielectricitätsconstante von der Temperatur liegt noch eine Untersuchung von Cassie[4]) vor: da jedoch die meisten untersuchten Körper chemisch

1) A. Palaz, Capac. induct. spec. de quelques diél. Inauguraldiss. Lausanne 1886; Journ. de phys. (2) **5.** p. 370. 1885; Beibl. **11.** p. 259. 1887.

2) V. Fuchs, Wien. Ber. (2) **98.** p. 1240. 1889.

3) E. Rosa, Phil. Mag. (5) **31.** p. 188. 1891. Die angeführten Werthe sind den Tafeln entnommen. Der Alkohol ist offenbar nicht wasserfrei.

4) W. Cassie, Phil. Trans. **181.** p. 1. 1890; Proc. Roy. Soc. **46.** p. 357. 1889, Beibl. **14.** p. 132. 1890.

undefinirbare waren und da nur die Aenderungen der Dielectricitätsconstante angegeben sind, können diese Messungen hier nicht verwendet werden. Das gleiche gilt auch für die Versuche von Hopkinson.[1])

3) Aggregatzustandsänderungen.

Für Dämpfe wollen wir die Grösse $(K - 1)$ nach der Formel (9) berechnen und die Constante D aus den Daten für den flüssigen Zustand entnehmen.

In der Tabelle III beziehen sich T' K', d' und D auf den flüssigen und T, d und $(K - 1)$ auf den dampfförmigen Zustand bei 760 mm Druck.

Tabelle III.

	T'	K'	d'	D	T	d	$(K-1)$ ber.	$(K-1)$ beob.	
Wasser.	14	83,7 [4])	0,999	1,04	170	0,0005	0,0014	(0,001	Lebedew [2])
Methylalkohol. . .	„	32,7	0,800	0,88	100	0,0010	34	0,0057	„
Aethylalkohol . . .	„	27,0	0,798	0,89	„	15	51	65	„
Methylformiat . .	„	9,0	0,980	1,31	„	20	46	69	„
Aethylformiat . .	„	9,1	0,916	1,26	„	24	57	83	„
Methylacetat . . .	„	7,7	0,932	1,35	„	24	53	73	„
Aethylpropionat .	„	6,0	0,908	1,45	120	32	66	(0,0140)	„
Aethyläther	7	4,76 [5])	0,740	1,33	100	24	54	0,0045	„
„	—	—	—	—	0	33	74	74	Klemenčič [3])
Schwefelkohlenst.	7	2,71	1,283	3,53	0	34	29	29	„
Toluol	17	2,36 [6])	0,867	2,77	126	29	31	43	Lebedew
Benzol	17	2,34	0,883	2,87	100	0,0025	0,0026	0,0027	„

In der Reihenfolge wenigstens stimmt die Rechnung mit der Beobachtung überein; eine bessere Uebereinstimmung ist nicht zu erwarten, da die Voraussetzungen von Clausius für den flüssigen Zustand nicht erjüllt sind. Die Rechnung zeigt in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, dass Körper, deren Dielectricitätsconstanten im flüssigen Zustande sehr gross sind, im gasförmigen Zustande oft Werthe von $(K - 1)$ besitzen, welche kleiner sind als die entsprechenden Werthe derjenigen

1) Hopkinson, Wied. Electr. **2.** p. 42. 1883.

2) Siehe Tabelle I.

3) J. Klemenčič, l. c. p. 754.

4) S. Tereschin, Wied. Ann. **34.** p. 799. 1889.

5) G. Quincke, Wied. Ann. **19.** p. 725. 1883; Wied. Electr. **4.** p. 1270. 1885.

6) Siehe Tabelle II.

Körper, welche im flüssigen Zustande geringere Dielectricitätsconstanten haben.

Die sehr grosse Abweichung bei Aethylpropionat kann durch die ungenaue Messung von $(K - 1)$ bedingt sein.

4) Beziehungen zu den gastheoretischen Betrachtungen.

Den Werth der Raumerfüllung g der Gase und Dämpfe können wir aus ihren Dielectricitätsconstanten K ermitteln, indem wir die Gl. (6) vereinfacht hinreichend genau schreiben:

$$g = \frac{K-1}{3}. \tag{11}$$

Andererseits ergibt sich der Werth der Raumerfüllung g auch aus der Zustandsgleichung von Van der Waals[1]) (darin ist $g = b/4$).

In der Tabelle IV sind die Werthe der Raumerfüllung $g \cdot 10^5$ für 760 mm und 0° C. angegeben.

Tabelle IV.

	$g = \frac{b}{4}$	$g = \frac{K-1}{3}$		
	V. d. Waals	Boltzmann	Klemenčič	Lebedew
Stickoxydul . . .	48	38	39	—
Kohlensäure . . .	50	32	33	—
Aethylen	56	44	55	—
Chloräthyl	97	—	517	—
Schwefelkohlenstoff	82	—	97	—
Schwefl. Säure . .	62	—	318	—
Aether	144	—	248	203
Alkohol	93	—	—	297
Benzol	128	—	—	123

Es ist ein bemerkenswerthes Resultat, dass die Grössenordnung der Raumerfüllung nach beiden Theorieen die nämliche ist.

Weitere Anwendungen der Formel (6) auf die Molecularphysik finden sich in den Abhandlungen von Dorn[2]) und von F. Exner[3]); auch dort ist die Uebereinstimmung der Re-

1) J. van der Waals, Continuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes. Deutsch von Roth. Leipzig 1881. p. 136.

2) E. Dorn, Wied. Ann. **13.** p. 378. 1881.

3) F. Exner, Wien. Ber. (2) **91.** p. 850. 1885; Exn. Rep. **21.** p. 446. 1885; Beibl. **9.** p. 714. 1885; Journ. de Phys. (2) **5.** p. 240. 1885.

sultate mit den auf anderen Wegen gefundenen eine befriedigende.

Die Ergebnisse der durchgeführten Prüfung der Mossotti-Clausius'schen Theorie der Dielectrica lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

a. Die Annahme Faraday's, dass die Molecüle electrisch leitende Körper sind, oder die von Mascart und Joubert, dass die Molecüle eine ausserordentlich hohe Dielectricitätsconstante besitzen, führen zu keinem Widerspruch mit den beobachteten Thatsachen und erklären diese in einfacher, ungezwungener Weise.

b. Die Beziehung (8) kann mit Vortheil als empirische Formel angewandt werden, welche die Dichte des Körpers und seine Dielectricitätsconstante verbindet.

Eine weitere Entwickelung der Beziehung zwischen der Raumerfüllung und der Dielectricitätsconstante der Körper ist an die Kenntniss der Form der Molecüle gebunden und kann jetzt noch nicht gegeben werden.

Physik. Inst. der Univ. Strassburg i. E., im Mai 1891.

VIII. *Ueber die Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes; von E. Lommel.*

(Aus den Sitzungsber. der math.-phys. Classe d. k. bayer. Acad. d. Wiss. 1891. Bd. 21. Heft II; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Die schönen Versuche des Hrn. Wiener[1]), durch welche derselbe die Existenz stehender Lichtwellen nachwies, haben auch die Frage nach der Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes wieder in den Vordergrund des Interesses und der Discussion[2]) gerückt. Ich nehme hiervon Anlass, an von mir vor längerer Zeit mitgetheilte Versuche[3]) zu erinnern, welche die letztere Frage berühren. Lassen sich auch diese einfachen Beobachtungen mit den sinnreichen Experimenten Wiener's an Verdienst nicht vergleichen, so führen sie doch diese Frage mindestens ebenso weit, ja sogar weiter der Lösung entgegen, als die Wiener'schen Versuche.

Seit Fresnel und Arago steht fest, dass in einem isotropen Mittel die Lichtschwingungen senkrecht zum Strahl in der Wellenebene erfolgen, und dass dieselben im geradlinig polarisirten Licht in einer durch den Strahl gelegten Ebene stattfinden, welche zu der experimentell stets gegebenen Polarisationsebene entweder senkrecht steht, oder mit ihr zusammenfällt. Von der Lichtschwingung selbst wissen wir aus der Erfahrung nur, dass sie in einem periodisch veränderlichen Zustand besteht, der sich in einem Substrate von unbekannter Beschaffenheit wellenartig fortpflanzt.

---

1) Wiener, Wied. Ann. **40.** p. 203. 1890.

2) P. Drude, Wied. Ann. **41.** p. 154. 1890. A. Cornu, Compt. rend. **112.** p. 189, 365. 1891. H. Poincaré, Compt. rend. **112.** p. 325, 456. 1891. A. Potier, **112.** p. 383. 1891. Journ. de phys. (2) **10.** p. 101. 1891.

3) Lommel, Wied. Ann. **8.** p. 634. 1879.

Die verschiedenen Theorien des Lichtes unterscheiden sich voneinander durch die Annahmen, welche sie über die Eigenschaften des fortpflanzenden Mittels machen. Welcher Art aber auch diese Hypothesen sein mögen, so sind doch die aus ihnen abgeleiteten partiellen Differentialgleichungen, welche den Vorgang der Fortpflanzung transversaler Schwingungen beschreiben sollen, von derselben allgemeinen Form. Aus diesen Gleichungen folgt aber, dass mit jeder solchen Schwingung eine in der Wellenebene zu ihr senkrecht gerichtete, ebenfalls periodisch veränderliche Grösse von gleicher Schwingungsdauer und proportionaler Intensität untrennbar verknüpft ist, welche mit demselben Recht wie jene als „Schwingung“ bezeichnet werden kann. In den elastischen Lichttheorien sind diese beiden zu einander senkrechten Richtungsgrössen (Vectoren) einerseits die Verschiebung der Aethertheilchen, andererseits die Aenderung der die Fortpflanzung bewirkenden elastischen Kraft; in der electromagnetischen Lichttheorie die electrische Schwingung und die dazu senkrechte magnetische Schwingung.

Das theoretisch geforderte Vorhandensein zweier verschiedener, vom analytischen Standpunkt aus gleichwerthiger Richtungsgrössen wird man daher auch bei Ueberlegungen, welche sich an Erfahrungsthatsachen knüpfen, zu berücksichtigen haben.

Die Thatsache der Polarisation aber beweist, dass diese beiden Richtungsgrössen, von denen die eine in der Polarisationsebene liegt, die andere zu ihr senkrecht steht, physikalisch voneinander wesentlich verschieden sind, und auf die dem Lichte ausgesetzten Körper jedenfalls verschieden einwirken.

Indem wir also in jeder Lichtwelle stets beide Schwingungen als gleichzeitig vorhanden und mit einander untrennbar verbunden annehmen, dürfen wir doch vom physikalischen Standpunkt aus nur diejenige von ihnen als „Lichtschwingung“ betrachten, welche Erscheinungen hervorruft, die wir als Lichtwirkungen zu bezeichnen gewohnt sind.

Die Aufgabe, wie man sie bisher gestellt hatte, bestand nun darin, durch Versuche zu entscheiden (denn nur durch Versuche, nicht durch theoretische Betrachtungen, kann nach

unserer Ansicht diese Frage entschieden werden), ob im geradlinig polarisirten Lichte die Verschiebungen der Theilchen des fortpflanzenden Mittels senkrecht oder parallel zur Polarisationsebene erfolgen.

Mit Rücksicht auf die vorausgeschickten Erörterungen erscheint aber eine andere Fragestellung geboten, und zwar muss die Frage in zwei gesonderte zerlegt werden, nämlich in folgende:

1) Welche von den beiden im geradlinig polarisirten Lichte als gleichzeitig vorhanden anzunehmenden Schwingungen, die in der Polarisationsebene oder die senkrecht zu ihr, bringt die Wirkungen hervor, welche wir als Lichtwirkungen bezeichnen, oder: welche von beiden ist die „Lichtschwingung"?

2) Ist diese Lichtschwingung identisch mit der Verschiebung selbst, oder mit der zu letzterer senkrechten periodischen Grösse?

Wir wenden uns zunächst zu der ersten Frage.

Die in der oben citirten Abhandlung mitgetheilten Thatsachen sind die folgenden:

Das rothe Magnesiumplatincyanür, welches in schön ausgebildeten quadratischen Säulen krystallisirt, zeigt dichroitische Fluorescenz, welche besonders schön hervortritt, wenn man sie mit an sich lichtschwachem, aber stark erregendem violettem Lichte hervorruft.

Erregt man mit polarisirtem Licht, indem man das einfallende violette Strahlenbündel, nachdem es durch ein Nicol'sches Prisma gegangen ist, senkrecht auf eine Seitenfläche des Krystalles treffen lässt, so strahlt die belichtete Fläche scharlachrothes Fluorescenzlicht aus, wenn die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes zur Hauptaxe des Krystalles parallel steht, dagegen orangegelbes Fluorescenzlicht, wenn die Polarisationsebene zur Krystallaxe senkrecht steht.

Durch ein zweites Nicol betrachtet, erweist sich das ausgestrahlte Fluorescenzlicht für die genannten beiden Hauptstellungen des ersten Nicols jeweils in demselben Sinne polarisirt wie das erregende Licht, nämlich das scharlachrothe parallel zur Krystallaxe, das orangegelbe senkrecht zu ihr.

Mit dem Spectroskop untersucht, zeigt das scharlachrothe Fluorescenzlicht ein Spectrum, welches von der Wellenlänge $\lambda = 0{,}650\,\mu$ bis zu $\lambda = 0{,}578\,\mu$ reicht und im Orangeroth etwa bei $\lambda = 0{,}600\,\mu$ ein Maximum der Lichtstärke besitzt; das Spectrum der orangegelben Fluorescenzfarbe dagegen erstreckt sich von $\lambda = 0{,}640\,\mu$ bis $\lambda = 0{,}562\,\mu$, und erhebt sich im Gelb bei $\lambda = 0{,}578\,\mu$ zu einem Maximum.

Wir lassen jetzt das horizontale polarisirte Bündel violetten Lichtes auf die Basisfläche des quadratischen Prismas senkrecht treffen, indem wir den Krystall so aufstellen, dass seine Hauptaxe mit der Richtung der einfallenden Strahlen zusammenfällt (Anfangsstellung). Die Basisfläche leuchtet nun mit scharlachrothem Fluorescenzlichte (Spectrum bis $\lambda = 0{,}578\,\mu$), welches unpolarisirt ist, und seinen Farbenton nicht ändert, wenn man den Krystall oder das Nicol um die Strahlenrichtung als Axe dreht.

Versuch A. Nun stellen wir die Polarisationsebene horizontal, und drehen den Krystall, von jener Anfangsstellung ausgehend, um eine verticale Axe, sodass das erregende Licht unter immer grösserem Einfallswinkel auf die Basisfläche trifft; das Fluorescenzlicht bleibt dabei unverändert scharlachroth (Spectrum bis $\lambda = 0{,}578\,\mu$).

Versuch B. Stellt man dagegen die Polarisationsebene vertical und lässt man die einfallenden Strahlen immer schräger auf die Basisfläche treffen, indem man den Krystall wie vorhin aus der Anfangsstellung um eine verticale Axe dreht, so ändert sich die Fluorescenzfarbe, indem sie mehr in's Gelbe zieht, und im Spectroskop verlängert sich das Spectrum bis $\lambda = 0{,}562\,\mu$. Das bei einer bestimmten Stellung des Krystalles jeweils wahrgenommene Fluorescenzspectrum ändert sich jedoch nicht, wenn man die Richtung des Strahles in der festgehaltenen Polarisationsebene ändert.

Bei dem Versuch A bleibt, während der Krystall gedreht wird, die Normale der Polarisationsebene senkrecht zur Krystallaxe; die Fluorescenzfarbe bleibt ungeändert.

Bei dem Versuch B dagegen ändert sich der Winkel, welchen die Normale der Polarisationsebene mit der Krystallaxe bildet; die Fluorescenzfarbe ändert sich ebenfalls.

Es ergibt sich also, dass die Aenderung der Fluorescenzfarbe bedingt ist durch die Aenderung des Winkels, welchen die Normale der Polarisationsebene mit der Krystallaxe bildet, dagegen völlig unabhängig ist von der Lage irgend einer in die Polarisationsebene fallenden Richtungsgrösse gegenüber der Krystallaxe.

Die Fluorescenz erregenden Schwingungen einer geradlinig polarisirten Lichtwelle stehen demnach zur Polarisationsebene senkrecht.

Die oben mitgetheilten an den Seitenflächen des Krystallprismas gemachten Beobachtungen zeigen ferner, dass das ausgestrahlte Fluorescenzlicht mit dem erregenden Licht jeweils parallel polarisirt ist.

Es folgt daraus, dass auch der Lichteindruck einer geradlinig polarisirten Lichtwelle in unserem Auge durch Schwingungen hervorgebracht wird, welche zur Polarisationsebene senkrecht stehen.

Andererseits hat Wiener den experimentellen Nachweis geliefert, dass die chemisch wirksamen Schwingungen einer geradlinig polarisirten Lichtwelle zur Polarisationsebene senkrecht stehen.

Da für die Wärmewirkungen einer Lichtwelle die Polarisationsebene dieselbe Lage hat wie für ihre Lichtwirkungen, da ferner die Phosphorescenz von der Fluorescenz im Wesen nicht verschieden ist, sodass beide von E. Wiedemann[1]) passend unter der Benennung „Luminescenz" zusammengefasst werden, so ist hiermit für alle Lichtwirkungen optische, thermische, chemische und Luminescenzwirkungen experimentell bewiesen: *Die Lichtschwingungen stehen zur Polarisationsebene senkrecht.*

Hiermit ist aber nur die erste unserer beiden Fragen erledigt, und zugleich dargethan, dass alle bekannten Lichtwirkungen nur von dem zur Polarisationsebene senkrechten Schwingungszustand bedingt sind; von vornherein wäre ja immerhin denkbar gewesen, dass etwa die optischen Wirkungen von der einen, die chemischen Wirkungen von der

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **34.** p. 747. 1888; **37.** p. 180. 1889.

anderen dazu senkrechten periodischen Grösse abhängig wären.

Die zweite Frage dagegen, ob die Verschiebung der Theilchen des Mediums selbst oder der zu ihr senkrechte Schwingungszustand die wirksame Lichtschwingung ist, bleibt dabei noch offen; für die elastischen Lichttheorien z. B. ist hierdurch noch nicht zwischen den Hypothesen von Fresnel und von Neumann entschieden. Nach Fresnel's Annahme würden die Verschiebungen der Aethertheilchen, nach Neumann die zu den Verschiebungen senkrechten Aenderungen der elastischen Kraft als Lichtschwingungen anzusehen sein; dort müssten die Verschiebungen senkrecht, hier parallel zur Polarisationsebene erfolgen.

Zur Beantwortung dieser zweiten Frage wurden in der citirten Abhandlung etwa folgende Ueberlegungen angestellt. Der Process des Selbstleuchtens, welchen wir Fluorescenz nennen, wird durch den auf den erregbaren Körper treffenden Bewegungszustand des lichtfortpflanzenden Mittels hervorgerufen. Die Versuche zeigen, dass die beobachteten Fluorescenzerscheinungen unabhängig sind von der Richtung, aus welcher die Lichtbewegung dem Körper zugeführt wird, also unabhängig von der Fortpflanzungsrichtung der einwirkenden Strahlen. Die Einwirkung muss also auch unabhängig sein von der periodisch veränderlichen Grösse (Druckänderung, Rotation, Glissement), welche die Fortpflanzung längs des Strahles vermittelt, und welche senkrecht steht zu der durch Fortpflanzungsrichtung und Verschiebungsrichtung gelegten Ebene. Die Wirkung kann also nur abhängig sein von der Verschiebung selbst.

Da bereits dargethan ist, dass die Wirkung nur von der Normale der Polarisationsebene abhängt, so ergibt sich, dass *die Verschiebungen des fortpflanzenden Mittels die eigentlichen Lichtschwingungen sind, und demnach senkrecht zur Polarisationsebene erfolgen.*

Eine mehr directe Entscheidung der zweiten Frage liesse sich herbeiführen, wenn man in dem fortpflanzenden Mittel Verschiebungen von bekannter Richtung hervorrufen und deren Lage zur Polarisationsebene bestimmen könnte. Für die electrischen Verschiebungen ist dies möglich, und es sind

in der That von Troughton[1]) und von Klemenčič[2]) Versuche ausgeführt worden, welche beweisen, dass die electrischen Verschiebungen („displacements") zur Polarisationsebene senkrecht stehen. Nimmt man daher an, dass die Lichtwellen mit den electrischen Wellen dem Wesen nach übereinstimmen, so ergibt sich wiederum, dass die Verschiebungen des fortpflanzenden Mittels zur Polarisationsebene senkrecht stehen.

München, den 2. Mai 1891.

---

1) Troughton, Nature **39.** p. 393. 1889.
2) Klemenčič, Wien. Ber. vom 19. Febr.

IX. *Bestimmung der Absorption einiger Gase in Wasser bei den Temperaturen zwischen 0 und 100°;*
von Chr. Bohr und Joh. Bock.

Die Gesetze über die Absorption der Gase in Flüssigkeiten wurden — wie bekannt — am Anfange dieses Jahrhunderts von Henry aufgestellt. Genauere Untersuchungen über diese Frage wurden später von Bunsen ausgeführt, der in einer umfassenden experimentellen Arbeit die Grösse der Absorption verschiedener Gase in Wasser und Alkohol bei 0—20° bestimmte.

Obgleich in dieser grundlegenden Arbeit Bunsen selbst erklärt[1]), dass seine Versuche der Wiederholung bedürfen, da sie keinen Anspruch auf die Genauigkeit von Normalbestimmungen erheben können, sind sie doch gewöhnlich bisher ohne weiteres benutzt worden. Indess sind in späteren Jahren von verschiedenen Seiten Werthe für die Absorptionscoëfficienten des Stickstoffs und Sauerstoffs angegeben worden, die von den Bunsen'schen Zahlen nicht unbedeutend abweichen. Bei der Bestimmung einzelner physiologisch wichtiger Absorptionscoëfficienten kamen auch wir zu Resultaten, die nicht völlig mit den Angaben Bunsen's übereinstimmten, und es schien uns deshalb angezeigt, die Frage einer Revision zu unterwerfen, theils durch neue Versuche, deren Ausdehnung auch auf höhere Temperaturen erwünscht schien, theils durch Zusammenstellung der bisher gefundenen Werthe.

Zur Bestimmung der Absorption der Gase in Flüssigkeiten ist theils die absorptiometrische, theils die Auspumpungsmethode benutzt worden. Die erste dieser Methoden hat Bunsen vorzugsweise zu seinen Bestimmungen angewendet. Um einige Mängel am Bunsen'schen Absorptiometer

---

1) Bunsen, Ann. der Chem. u. Pharm. 93. p. 50. 1858.

zu vermeiden, u. a. das Zusammenschütteln des Quecksilbers mit der Flüssigkeit sind später zu physikalischen und physiologischen Zwecken verschiedene andere Absorptiometer von Lothar Meyer[1]), Fernet[2]), Khanikoff und Louguinine[3]), Makenzie[4]), H. F. Müller[5]) und Bohr construirt worden. Letztgenanntes Absorptiometer, welches bei einem Theile der nachfolgenden Bestimmungen benutzt wurde, ist beschrieben in: Experimentelle Untersuchungen über die Sauerstoffaufnahme des Blutfarbstoffes, Kopenhagen 1885 und in einer Abhandlung von Jolin[6]).

Die zweite Methode, Sättigung einer Flüssigkeit mit Gas und darauf folgende Untersuchung der in einer gewissen Menge Flüssigkeit enthaltenen Gasmenge ist schon in einigen Fällen von Bunsen und nach ihm von mehreren späteren Forschern benutzt worden, die entweder wie Hüfner, Dittmar, Hamberg und Petterson und Sondén das in der Flüssigkeit enthaltene Gas ausgepumpt oder ausgekocht und dann gemessen oder auch dasselbe auf andere Weise bestimmt haben, wie Winkler, der die Sauerstoffmenge in mit Luft gesättigtem Wasser nach Schützenberger titrirte.

Bei den von uns angestellten Versuchen haben wir die genannten zwei Methoden angewendet, sowohl die Absorptiometrie als das Auspumpen, indem jede für sich in verschiedener Richtung besondere Vortheile darbieten und sich gegenseitig controliren. Wir sind indess gezwungen gewesen, die bisher gebrauchten Methoden in einigen Punkten zu ändern, u. a. weil bei höheren Temperaturen dieselben aus folgenden Gründen nur unzuverlässige Resultate ergaben.

Bei absorptiometrischen Versuchen wird die absorbirte Gasmenge als Unterschied zweier Gasmessungen bestimmt.

---

1) L. Meyer, Die Gase des Blutes. Göttingen 1857.

2) Fernet, Ann. des scienc. natur. (4) **8.** p. 125.

3) Khanikoff u. Louguinine, Ann. de chim. et de phys. (4) **9.** p. 489. 1867.

4) Mackenzie, Wied. Ann. **1.** p. 438. 1877.

5) H. F. Müller, Wied. Ann. **37.** p. 24. 1889.

6) Jolin, Arch. f. Anat. u. Physiol. Physiol. Abth. 1889. p. 262.

Die Absorption der Gase ist aber in der Regel nur gering; zur Vermeidung grosser procentischer Fehler im Endresultate müssen deshalb nothwendig die erwähnten zwei Gasmessungen mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden; bei höherer Temperatur aber ist dieses sehr schwierig, denn ein kleiner Fehler in der Bestimmung der Temperatur hat hier bedeutende Fehler in der Bestimmung der Wasserdampftension zur Folge; hierdurch wird dann die Berechnung des Druckes und also der ganzen Gasmenge unrichtig. Um dies zu vermeiden haben wir den im Folgenden unter dem Namen des Differentialabsorptiometers beschriebenen Apparat construirt. Die Druckmessung findet hier unter solchen Umständen statt, dass die Wasserdampftension keine Rolle spielt; ein kleiner Fehler bei der absoluten Temperaturbestimmung ist dann ohne Einfluss; für eine constante Temperatur des Apparates ist durch Einsenken desselben in ein Wasserbad und durch möglichste Beschränkung der Dimensionen gesorgt worden. Dieses Absorptiometer bietet noch ausserdem den Vortheil dar, dass das Quecksilber mit der Flüssigkeit nicht zusammengeschüttelt wird, dass an demselben Kautschukverbindungen, Schliffe und Hähne vermieden sind; speciell für Sauerstoffbestimmungen ist es von Bedeutung, dass keine oxydirbaren Stoffe im Wasser vorhanden sind.

Bei der Auspumpungsmethode ist die Höhe der Temperatur ganz ohne Bedeutung für die Messung des absorbirten Gasvolumens; indessen tritt, da die Sättigung einer Flüssigkeit mit Gas vor der Auspumpung bei atmosphärischem Drucke vor sich geht, hier der Uebelstand ein, dass bei steigender Temperatur der Partialdruck des zu absorbirenden Gases kleiner und kleiner wird, bis er bei 100° gleich Null ist. Um bei hohen Temperaturen Bestimmungen nach dieser Methode vornehmen zu können, haben wir deshalb einen besonderen Apparat construirt, in welchem die Absorption unter höherem Drucke als dem Atmosphärendruck vor sich geht. Auch dieser Apparat wird im Folgenden näher beschrieben werden.

Beinahe zu sämmtlichen Bestimmungen haben wir reine Gase benutzt; nur in einzelnen Fällen haben wir Gasmischungen, z. B. atmosphärische Luft, angewendet.

Das Differentialabsorptiometer (Fig. 1 A und 2 A) besteht aus einer 2 cm weiten, in ihrer Mitte zu einer Kugel *a* aufgeblasenen Glasröhre. Diese Röhre hat den Zweck, theils einen Theil des zu absorbirenden Gases, theils die das Absorptiometer während des Versuches nach unten schliessende Quecksilbersäule aufzunehmen. Am oberen Ende ist die Röhre umgebogen und endigt hier in einer kleineren Kugel (*b*) und einer grösseren (*c*), ca. $^1/_2$ l fassenden, von denen die letztere die Absorptionsflüssigkeit aufnimmt. — Sowohl oberhalb als unterhalb der Kugel befindet sich eine Marke *m* und m_1. Das Volumen der Kugeln *b* und *c*, sowie der Röhre bis zum Striche *m* und der Kugel *b*, *c* und *a* sammt der Röhre bis zum Striche m_1 ist durch Auswägen mit Quecksilber bestimmt worden. Ferner ist das Rohr in der Nähe der zwei Marken *m* und m_1 genau calibrirt. Man kann auf diese Weise, wenn die den Apparat nach unten schliessende Quecksilbersäule in der Nähe eines der Striche steht, das oberhalb derselben vorhandene Volumen berechnen, sobald man mittelst des Kathetometers den Abstand der Quecksilberoberfläche von der Marke *m* oder m_1 bestimmt hat.

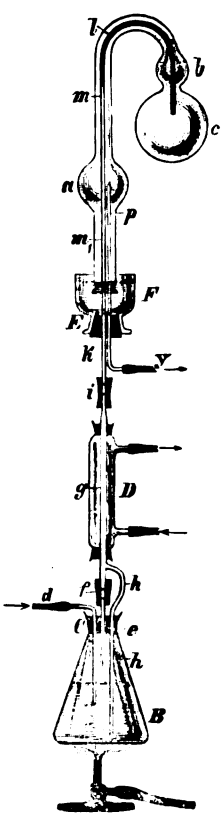


Fig. 1.

Die Füllung des Absorptiometers mit Wasser, sowie mit dem zur Untersuchung bestimmten Gase geschieht folgendermaassen.

Mittelst der Röhre *d* wird durch das in dem Kolben *B* enthaltene destillirte Wasser das für den Versuch bestimmte Gas geleitet, welches darauf den Kolben durch die Röhre *e* verlässt, die ebenso wie *d* in dem mit drei Löchern durchbohrten Kautschukpfropfen *C* angebracht ist. Mittelst des Kautschukschlauches *f* steht *e* in Verbindung mit der Glasröhre *g*, welche im grössten Theile ihres Verlaufes vom Kühler *g* umgeben und in ihrem untersten Theile mit der Seitenröhre *h*

versehen ist. Diese letztere ist durch die dritte Bohrung des Pfropfen *C* bis zum Boden von *B* hinabgeführt. Nach oben steht *g* mittelst des Gummischlauchs *i* in Verbindung mit der Röhre *k*. Diese geht durch den Propfen *E* und die Quecksilberschale *F* ins Absorptiometer hinauf, welches in der in der Fig. 1 gezeichneten Weise angebracht ist. Die Röhre *k* ist am oberen Ende mit dem Kautschukschlauch *l* verbunden, welche zur Kugel *c* hinführt. Das Gas kann durch die Röhre *p* und den Schlauch *y* das Absorptiometer verlassen.

Wenn das Gas in der oben angegebenen Weise eine Zeit lang durch das Wasser in *B* gegangen ist, wird dieses ausgekocht. Dieses Auskochen, welches vor sich geht, während der Gasstrom ununterbrochen durch das Wasser geleitet wird, treibt jede Spur von anderen Gasen aus demselben heraus. Das Durchleiten wird mehrere Stunden fortgesetzt und in dieser Zeit werden aus allen Theilen des Apparates andere Gase vollständig ausgetrieben. Hat das Durchleiten hinlänglich lange gedauert, so wird mittelst eines Quetschhahnes der Schlauch geschlossen. Hierdurch wird der Druck auf die Oberfläche des Wassers in den Kolben *B* verstärkt und das Wasser steigt deshalb durch die Röhren *h*, *g* und *k* und den Schlauch *l* in die Kugel *c* hinauf. Sobald eine hinlängliche Wassermenge zu dieser Kugel hinaufgetrieben worden ist, wird der Schlauch *i* mittelst eines Quetschhahnes geschlossen, worauf der Druck im Absorptiometer durch Saugen bei *y* etwas verringert wird, und letztere Röhre wird darauf ebenfalls mittelst eines Quetschhahnes geschlossen. Die unterhalb *i* liegenden Theile des Apparates werden nun entfernt und die Röhren *k* und *p* werden durch den Pfropfen *E* unter die Höhe des im Quecksilber stehenden freien Randes der Absorptiometerröhre herabgezogen. Man kann jetzt, wenn man einen Finger fest gegen diesen Rand anschliesst, das Absorptiometer aus der Quecksilberschale *F* heraus- und in denjenigen Apparat hinüberheben, mit welchem die Versuche vorgenommen werden. Dieser ist in der Fig. 2 gezeichnet, auf welche sich die folgenden Buchstaben beziehen.

B ist ein Wasserkasten, der auf dem eisernen Fusse *C*

steht. *B* lässt sich auf- und niederschieben, wodurch er sich, wenn er auf dem Fusse *C* steht, mittelst der in der Figur gezeichneten, mit Quecksilber gefüllten Rinne abschliessen lässt. Die vordere und die hintere Wand des Wasserkastens sind

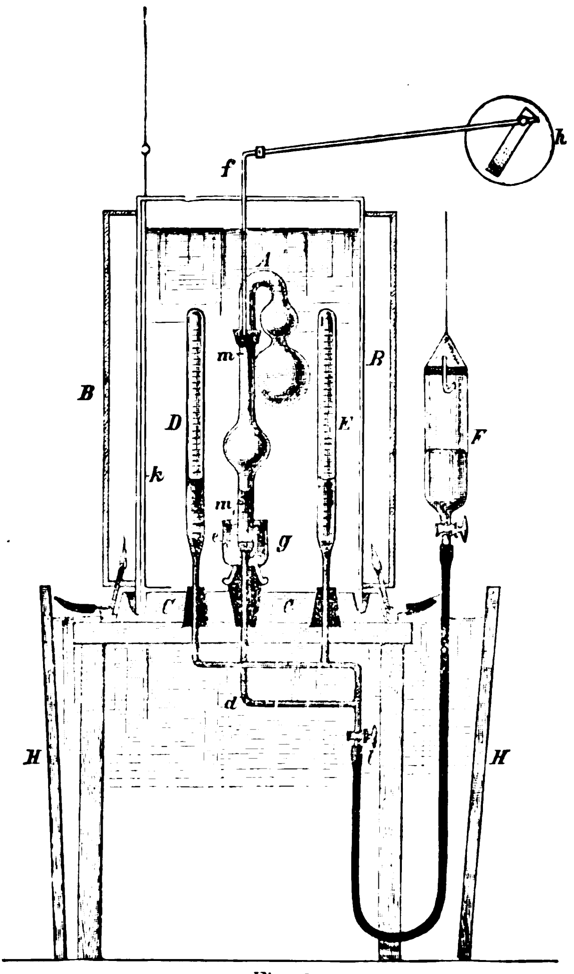


Fig. 2.

aus Glas, die beiden Seitenwände aus Eisen und in einem Abstande von ca. 5 cm von einer Kappe aus Eisenblech umgeben, welche oben und an den Seiten geschlossen ist; es ist auf diese Weise also eine Lufthülle gebildet

worden, die durch eine Reihe von an dem unteren offenen Ende angebrachten Gasflammen erwärmt wird. Regulirt werden die Gasflammen durch einen Regulator, der in dem in *B* enthaltenen Wasser angebracht ist. Es führen durch den Fuss *C* drei Röhren, von denen zwei zu den später zu besprechenden Manometern *D* und *E* führen. Die Aufgabe der dritten Röhre ist es, mit dem Absorptiometer verbunden zu werden. Diese drei Röhren stehen in der in der Fig. 2 dargestellten Weise miteinander, sowie mit dem auf und abbewegbaren Quecksilberbehälter *F* in Verbindung. Der Behälter *F* lässt sich durch den Hahn *l* von den Röhren abschliessen. Oben endigt die Röhre *d* in einem Kautschukschlauche *e*, der von einer Quecksilberschale umgeben ist. Es wird nun das gefüllte Absorptiometer in die Schale hinübergehoben und sodann der Kautschukschlauch *e* unter Quecksilber über das freie Ende der Absorptiometerröhre geschoben, wodurch er in zuverlässiger Weise mit derselben verbunden wird.

Mittelst des Excenters *h* lässt sich dann die Stange *f* und mit dieser das Absorptiometer rasch um die Axe der Absorptionsröhre hin und her drehen, und es ist auf diese Weise möglich, das Wassers in *e* heftig zu schütteln. Das Schütteln wird durch einen kleinen Motor ausgeführt, der die Scheibe *h* dreht und gleichzeitig einen Rührer *k* in dem Wasser bewegt.

Die Manometer *D* und *E* bestehen aus zwei genau calibrirten, oben geschlossenen Röhren, die jede eine durch Quecksilber abgesperrte Luftmenge enthalten. Ueber dem Quecksilber, im Eudiometer, ist eine kleine Menge Wasser angebracht, welche so gross ist, um selbst bei den höchsten der angewandten Temperaturen volle Wasserdampftension hervorzubringen. Diese Manometer stehen mittelst des in der Figur gezeigten Röhrensystems miteinander, sowie mit dem Absorptiometer in Verbindung. Kennt man den Druck in *D* und *E*, so ist es leicht, durch Ablesen mittelst des Kathetometers sowohl der Quecksilberoberfläche in den Manometern, als im Absorptiometer den Druck im Absorptiometer zu finden — wobei vorausgesetzt wird, dass alle Quecksilbersäulen dieselbe Temperatur haben. Dies

wird aber oberhalb des Fusses *C* durch das Wasserbad *B* erreicht und unterhalb desselben durch das grosse Gefäss *H*, welches während des Versuches bis *C* mit Wasser gefüllt wird.

Die Berechnung des Druckes in *D* und *E* geschieht in folgender Weise: Aus dem Mittel verschiedener übereinstimmender Messungen wird, auf 0° und 760 mm zurückgeführt, die in *D* und *E* enthaltene Luftmenge gefunden. Nennt man z. B. für das Eudiometer *D* diesen Werth *V* und nimmt während eines Versuches das Gas bei einer Temperatur $= t$ einen Raum von *R* Cubikcentimetern ein, so erhält man, wenn man den Druck des Gases im Eudiometer während des Versuches *x* nennt:

$$x = \frac{V \cdot 760\,(1 + \alpha t)}{R}.$$

Da sowohl in den Manometern als im Absorptiometer[1]) der maximale Dampfdruck herrscht, ist es bei einer Berechnung des Druckes möglich, diesen ganz ausser Betracht zu lassen. Im Absorptiometer wurde der Druck durch Bestimmung sowohl im Verhältniss zu *E* als zu *D* abgelesen, und sodann das Mittel der gefundenen Werthe benutzt.

Im Absorptiometer bestimmt man die Wassermenge, indem man am Schlusse des Versuches zuerst das Absorptiometer nebst dem in demselben enthaltenen Wasser wiegt und darauf das Gewicht des Absorptiometers in trockenem Zustande bestimmt.

Mit diesem Apparate lässt sich sowohl auf directem Wege der Absorptionscoëfficient bei bestimmter Temperatur bestimmen, als auch lassen sich die Aenderungen des Absorptionscoëfficienten durch wechselnde Temperaturen finden.

Die erste dieser Bestimmungen wird in folgender Weise ausgeführt. Man stellt die Quecksilberoberfläche im Ab-

1) Hierzu war es nothwendig, eine Wasserschicht über der Quecksilberoberfläche anzubringen. Wir haben bei Versuchen, wo dieses nicht der Fall, gefunden, dass trotz der bedeutenden Wasseroberfläche in der Kugel *c* die Absorptiometer bei höheren Temperaturen gleichwohl zu geringe Tension bekommen können, sodass die Resultate infolge dessen durchaus unbrauchbar werden.



sorptiometer in die Nähe von m und schüttelt, bis diese Oberfläche sich nicht länger verschiebt. Darauf liest man mittelst des Kathetometers den Strich m der Quecksilberoberfläche, sowie die Temperatur ab, während der Druck im Absorptiometer durch gleichzeitiges Ablesen der Manometer D und E bestimmt wird. Es sei dieser Druck $= P$, die Menge der Flüssigkeit im Absorptiometer V ccm. Ist das Volumen des Absorptiometers bis zur Quecksilberoberfläche R ccm und die Temperatur t^0, dann erhält man für das im Absorptiometer enthaltene freie (nicht absorbirte) Gasvolumen (0°, 760 mm):

$$A = \frac{(R - V) P}{760 (1 + \alpha t)}.$$

Darauf wird der Behälter F soweit gehoben, dass die Quecksilberoberfläche in der Absorptiometerröhre ungefähr beim Striche m steht. Hierdurch wird die Luft im Apparate comprimirt und der Druck steigt. Die Temperatur hält sich indessen unverändert bei t^0. Es wird darauf wieder solange geschüttelt, bis sich die Oberfläche im Absorptiometer nicht verschiebt, und man liest nun in ähnlicher Weise wie vorher ab. Nennt man den Druck im Absorptiometer P_1, das Volumen desselben bis zur Quecksilberoberfläche R_1, so findet man als im Absorptiometer enthaltenes freies Gas (0°, 760 mm):

$$A_1 = \frac{(R_1 - V) P_1}{760 (1 + \alpha t)}.$$

A_1 ist kleiner als A und die verschwundene Gasmenge $A - A_1$ ist also vom Wasser durch die Druckveränderung $P_1 - P$ absorbirt worden.

Infolge dessen findet man als Absorptionscoëfficienten (a) bei t^0:

$$a_{t^0} = \frac{(A - A_1) . 760}{(P_1 - P) . V}.$$

Ist nun der Absorptionscoëfficient bekannt, so lässt sich nach dem Henry'schen Gesetze die vom Wasser z. B. beim Druck P absorbirte Gasmenge finden. Nennt man dieselbe S, so erhält man als die gesammte, sowohl freie, als absorbirte Gasmenge im Apparate:

$$Q = A + S.$$

Ist Q gefunden, so wird es möglich, mittelst nur einer einzelnen Ablesung den Absorptionscoëfficienten für andere Temperaturen zu ermitteln. Findet man darauf durch anderweitige Messung bei der Temperatur t_1 und dem Drucke P_{11} eine im Apparate vorhandene freie Luftmenge B, so erhält man nämlich als Absorptionscoëfficienten bei $t_1{}^0$:

$$a_{t_1{}^0} = \frac{(Q - B) \,.\, 760}{P_{11} \,.\, V}.$$

V bedeutet hier das Volumen des Wassers bei $t_1{}^0$. Es ist aber selbstverständlich, dass nöthige Rücksicht auf den Unterschied des Volumens des Wassers bei verschiedenen Temperaturen genommen worden ist.

Mit diesem Apparate konnten Bestimmungen bis zu einer Temperatur von ca. 60° ausgeführt werden; höhere Temperaturen waren jedoch schwierig zu erreichen, sodass es zur Bestimmung der Absorptionscoëfficienten bei 100° nöthig wurde, eine andere Methode, diejenige der Auspumpung des mit dem Gas gesättigten Wassers, anzuwenden. Der hierzu benutzte Apparat ist in der Fig. 3 dargestellt. Das Gas wird hier eingeführt bei a, und sodann weiter in den Kolben A, welcher das zum Versuche bestimmte Wasser enthält. Das Gas verlässt den Apparat durch das Manometer D, welcher gegen die äussere Luft mittelst eines kleinen Quecksilbertropfens abgesperrt ist. Der Quecksilberbehälter ist während des Durchleitens in der Weise in die Höhe gehoben, dass das Quecksilber im Behälter C bei e steht. Das Wasser in A wird während der ersten Zeit des Durchleitens ausgekocht. Sobald dieses hinlänglich lange gedauert hat, wird der Behälter B noch um einiges höher gehoben, und das Quecksilber läuft dann in das grosse Manometer D hinüber, dessen längerer Arm ungefähr 1 m lang ist. Ist dann das Manometer hinlänglich gefüllt, so senkt man wieder den Behälter B, wodurch der Behälter C mit dem Absorptionsgas gefüllt wird. Sobald dieses geschehen, schliesst man den an der Röhre a befindlichen Hahn a_1; der Kessel E, welcher, wie die Figur zeigt, A umgibt, wird nun mit Wasser gefüllt, welches beständig auf dem Siedepunkte erhalten wird. Hierdurch wird der Druck im Apparate steigen und das Manometer D einen Ueberdruck im Ap-

parate z. B. von p mm zeigen. Nennt man den Barometerstand während des Versuches P, so wird sich in dem Kolben A ein Druck $P + p$ ergeben. Das Wasser in A hat diejenige Temperatur, bei welcher Wasser unter dem Barometerdruck P kocht und die Tension in A wird deshalb gleich dem Barmometerstande P sein. Da der gesammte Druck in $A = P + p$ ist, übt die in A vorhandene Luft einen

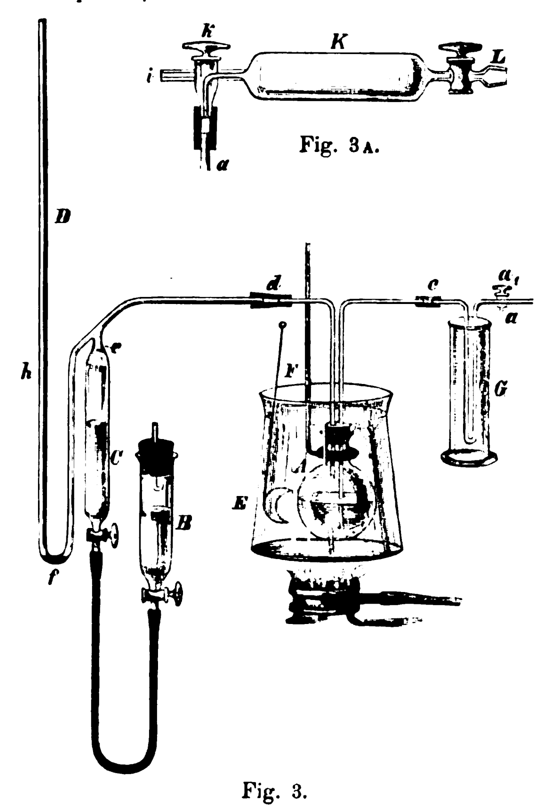


Fig. 3.

Druck p aus, der sich direct auf dem Manometer ablesen lässt. Bei diesem Drucke absorbirt also das Wasser in A das im Apparate vorhandene Gas. Damit dies schnell vor sich gehe, sind die aus A führenden Röhren mit den übrigen Theilen des Apparates durch die Kautschukschläuche c und d verbunden, die um dem Drucke widerstehen zu können, mit Band umwickelt sind, sodass sich der Kolben A mit Hülfe

der in der Figur gezeichneten Klemme mit der Stange *F* kräftig schütteln lässt. Wenn der Apparat in dieser Weise hinlänglich lange functionirt hat, wird der Druck *p* im Manometer *D* abgelesen, und es wird an diesen beim oberen Quecksilberstande ein Strich angebracht. Zur Aufnahme des mit Gas gesättigten Wassers diente (Fig. 3A) der Recipient *K*, welcher an einem Ende mit einem Hahn und einem zur Pumpe passenden Schliff, sowie am anderen Ende mit dem Hahne *k* versehen ist, dessen Bohrung in der Figur gezeichnet ist. Der Recipient wird leer gepumpt und gewogen, worauf, wie es die Figur zeigt, der Hahn *k* mittelst eines Schlauches mit der Röhre *a* (Fig. 3 und 3A) verbunden wird. Man öffnet nun den Hahn a_1 und lässt zuerst etwas vom Wasser durch *i* (Fig. 3*A*) strömen; darauf dreht man den Hahn *k* und das Wasser von *A* dringt in den luftleeren Raum in *K*. Während dies vor sich geht, muss *b* (Fig. 3) mit Eis umgeben sein; das Wasser muss sehr langsam in den Recipienten hineinströmen, damit es während des Durchganges durch *b* hinlänglich abgekühlt wird. Dadurch, dass man den Behälter *B* hebt und auf diese Weise mehr Quecksilber nach *C* hinübertreten lässt, hält sich, solange das Wasser in den Recipienten hinüberfliesst, der Druck in *A* constant, wenn man die Oberfläche der Quecksilbersäule in *D* stets bei dem am Manometer gezeichneten Striche hält. Sobald der Recipient hinlänglich gefüllt ist, wird er dann abermals gewogen, da erhalten wir das Gewicht des Wassers. Der Recipient wird darauf mit der Luftpumpe verbunden und das im Wasser vorhandene Gas ausgepumpt, aufgesammelt und gemessen; und ausserdem wird der grösseren Sicherheit wegen die Reinheit desselben geprüft. Da der Druck, bei welchem die Absorption vor sich geht, die Temperatur und das Gewicht des Wassers genau bekannt sind, lässt sich der Absorptionscoëfficient berechnen. Es ist nothwendig, bei diesen Versuchen eine besonders gute Pumpe anzuwenden; wir selbst haben immer die Hagen'sche Pumpe benutzt.

Wie man aus dem Vorhergehenden ersehen haben wird, erforderten alle unsere Versuche einen continuirlichen langedauernden Strom der untersuchten Gase. Zur Erzeugung

dieses Stromes benutzten wir für den Sauerstoff und den Wasserstoff die Zersetzung des Wassers mittelst der Electricität, indem wir einen starken electrischen Strom einer Dynamomaschine durch mehrere U-förmige Röhren strömen liessen, die mit Schwefelsäure versetztes Wasser enthielten. Der Sauerstoff, sowie der Wasserstoff wurden wie gewöhnlich jeder für sich in je einem der beiden Zweige des U förmigen Rohres entwickelt, worauf die gleiche Gasarten enthaltenden Zweige miteinander verbunden wurden. Es glückte uns, in dieser Weise einen Wasserstoffstrom von ca. 180 ccm in der Minute und einen Sauerstoffstrom von ca. 90 ccm in der Minute zu erhalten. Das entwickelte Ozon wurde durch hohe Temperatur zerstört.

Der Stickstoff wurde aus atmosphärischer Luft durch Ueberleiten derselben über glühendes Kupfer dargestellt; die Kohlensäure wurde aus Marmor und Salzsäure entwickelt.

Versuche über die Sauerstoffabsorption in Wasser.

Die Versuche mit diesem Gase sind theils mit dem Differentialabsorptiometer, theils mittelst Auspumpung ausgeführt worden.

Die Versuche mit dem Differentialabsorptiometer sind in der Weise angestellt worden, dass man zuerst aus vier Bestimmungen einen Mittelwerth des Absorptionscoëfficienten bei 15° bestimmte. Die Bestimmungen waren folgende:

	Temp.	Druck	Absorptions-coëfficient	Absorptions-coëff. auf 15° übergeführt	Die Mittelzahl bei 15°
1	15,23°	571—844 mm	0,03468	0,03484	0,03497
2	15,16	550—893 „	0,03492	0,03503	
3	15,63	551—835 „	0,03461	0,03[illegible]05	
4	15,33	532—865 „	0,03475	0,03497	

Mit Hülfe dieses Mittelwerthes ist die ganze Gasmenge im Absorptiometer bei den nachfolgenden Versuchen berechnet; bei jedem Versuche ist der Druck, bei welchem die Absorption vor sich ging, angeführt.

	Temp.	Druck	Absorptions-coëfficient
Versuch I	42,53°	611,9 mm	0,02317
	48,94	627,1 „	0,02152
	60,06	653,7 „	0,01801
Versuch II	7,94	553,9 „	0,04089
	26,61	575,8 „	0,02842
	34,99	595,6 „	0,02443
	43,06	613,5 „	0,02327
	46,61	621,5 „	0,02185
	56,35	644,0 „	0,01987
Versuch III	7,30	514,6 „	0,04163
	11,14	523,1 „	0,03808
	35,55	577,1 „	0,02465
	48,42	606,1 „	0,02134
	21,08	544,7 „	0,03110

Mit Hülfe der Durchleitungsmethode ist gefunden:

Temp.	Druck	Absorptions-coëfficient
[1]) 0,14°	152 mm	0,04943
38,8	699 „	0,02306
63,6	576 „	0,01859

Bei 100° wurde der Versuch unter einem Drucke von 580,5 mm ausgeführt. Der gefundene Absorptionscoëfficient war:

$$\alpha = 0{,}01679.$$

Da es uns nicht scheint, als ob die Aufstellung eines angenäherten mathematischen Ausdruckes für diese Werthe von praktischer oder theoretischer[2]) Bedeutung sei, haben wir bei Anwendung der gefundenen Werthe eine Curve construirt, die nur wenig von den bei den Versuchen gefundenen Werthen abweicht.

Mit Hülfe dieser Curve erhält man folgende Tab. I für die Absorptionscoëfficienten α für Sauerstoff in Wasser bei der Temperatur 0° bis 100°.

1) In diesem Falle wurde zur Durchleitung kohlensäurefreie atmosphärische Luft benutzt.

2) Alle bisher von verschiedenen Forschern angeführten Formeln für den Absorptionscoëfficienten bei verschiedenen Temperaturen ergeben unzweideutig falsche Resultate, sobald man mit Hülfe derselben den Absorptionscoëfficienten für höhere, als die in den angestellten Versuchen benutzten Temperaturen berechnet.

Tabelle I.

Absorption des Sauerstoffs.

Temp.	α	Temp.	α	Temp.	α
0°	0,04961	23°	0,03006	46°	0,02163
1	0,04838	24	0,02954	47	0,02139
2	0,04720	25	0,02904	48	0,02115
3	0,04606	26	0,02855	49	0,02092
4	0,04496	27	0,02808	50	0,02070
5	0,04389	28	0,02762	51	0,02049
6	0,04286	29	0,02718	52	0,02029
7	0,04186	30	0,02676	53	0,02009
8	0,04089	31	0,02635	54	0,01990
9	0,03994	32	0,02596	55	0,01972
10	0,03903	33	0,02558	56	0,01955
11	0,03816	34	0,02521	57	0,01938
12	0,03732	35	0,02486	58	0,01922
13	0,03651	36	0,02452	59	0,01907
14	0,03573	37	0,02419	60	0,01893
15	0,03497	38	0,02387	65	0,01832
16	0,03425	39	0,02356	70	0,01787
17	0,03357	40	0,02326	75	0,01752
18	0,03292	41	0,02297	80	0,01726
19	0,03230	42	0,02269	85	0,01707
20	0,03171	43	0,02241	90	0,01693
21	0,03114	44	0,02214	95	0,01684
22	0,03059	45	0,02188	100	0,01679

Zu untersuchen ist noch, wie die hier gefundenen Werthe für den Absorptionscoëfficienten des Sauerstoffs im Wasser mit den vorher von anderen Forschern veröffentlichten übereinstimmen. Wir werden hier diejenigen Forscher anführen, die früher diesen Gegenstand behandelt haben und ihre Methode, sowie die Temperaturen, über welche ihre Versuche sich erstreckten, angeben.

Bunsen.[1]) Methode. Durchsaugen mittelst atmosphärischer Luft. Auskochung 0—20°.

Hüfner.[2]) Methode. Schütteln mit atmosphärischer Luft. Auspumpung 20—40°.

Dittmar.[3]) Methode. Durchsaugen mittelst atmosphärischer Luft. Auspumpung 0—45°.

1) Bunsen, Ann. d. Chem. u. Pharm. **93.** p. 1. 1855.

2) Hüfner, Wied. Ann. **1.** p. 632. 1877 u. Archiv für Anatomie u. Physiologie. physiol. Abth. p. 27. 1890.

3) Dittmar, Challenger Expedition. Physics and Chemistry. **1.** p. 172. 1884.

Bohr.[1]) Absorptiometrische Methode. 20°.

Petterson und Sondén.[2]) Methode. Durchsaugen mit atmosphärischer Luft. Auskochung 0—14°.

Winckler.[3]) Methode. Durchsaugung mit atmosphärischer Luft, Titrirung nach Schützenberger 0—30°.

Um die Uebersicht über die Resultate dieser Versuche zu erleichtern, haben wir dieselben in der Tab. II von 5 zu 5 Grad angegeben. Petterson und Sondén's Versuche, welche nur einzelne Temperaturen umfassen, sind unter den sie betreffenden angegeben.

Tabelle II.

Temp.	Bunsen	Hüfner	Dittmar	Sondén u. Petterson	Winckler	Bohr [4]) u. Bock
0°	0,04114	—	0,04903	0,4743	0,04890	0,04961
5	0,03628	—	0,04303	—	0,04286	0,04389
6	—	—	—	0,03987	—	0,04286
6,32	—	—	—	0,04041	—	0,04254
9,18	—	—	—	0,03813	—	0,03978
10	0,03250	—	0,03828	—	0,03802	0,03903
13,7	—	—	—	0,03459	—	0,03596
14,1	—	—	—	0,03457	—	0,03565
15	0,02989	—	0,03444	—	0,03415	0,03497
20	0,02838	0,02844	0,03125	—	0,03103	0,03171
25	—	0,02745	0,02857	—	0,02844	0,02904
30	—	0,02635	0,02629	—	0,02616	0,02676
35	—	0,02546	0,02432	—	—	0,02486
40	—	0,02447	0,02260	—	—	0,02326
45	—	—	0,02109	—	—	0,02188

Wie sich aus dieser Tabelle ergibt, sind die Abweichungen zwischen den von Dittmar, Winckler und uns gefundenen Werthen für die einzelnen Temperaturen nur gering, kaum grösser als die Benutzung verschiedener Methoden und Apparate es mit sich führen musste, was man

1) Bohr, Experiment. Untersuchungen u. s. w. Kopenhagen 1885.

2) Petterson u. Sondén, Svensk Kemisk Tidiskrift. p. 17. 1889.

3) Winckler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22.** p. 1764. 1889.

4) Es ist ausdrücklich zu bemerken, dass unsere Werthe (mit Ausnahme eines einzelnen) alle bei vollem Sauerstoffdrucke bestimmt sind, wogegen alle übrigen Forscher bei ihren Versuchen atmosphärische Luft benutzt und den Druck, bei welchem der Sauerstoff absorbirt wurde, nach Dalton's Gesetz berechnet haben.

auch daraus ersieht, dass die drei Werthereihen einander annähernd parallel sind.

Der von Bohr früher gefundene Werth bei 20° ($\alpha = 0{,}03251$) ist ein Mittelwerth mehrerer Versuche, von denen die meisten bei sehr niedrigem Sauerstoffdruck angestellt worden sind. Berücksichtigt man die Schwierigkeiten der Bestimmungen bei sehr niedrigen Drucken, so stimmt dieser Werth mit den obengenannten hinreichend überein.

Die von Petterson und Sondén ausgeführten Bestimmungen bei einzelnen Temperaturen liegen freilich durchgehends etwas niedriger als die oben genannten, sie stehen aber doch diesen näher, als den von Bunsen angegebenen Werthen. Wir können wohl daher mit Sicherheit die in Tab. I angegebenen Werthe der Absorptionscoëfficienten als richtige betrachten.

Die fehlende Uebereinstimmung zwischen den von Hüfner einerseits und von Dittmar, Winckler und uns andererseits gefundenen Werthe ist möglicherweise daraus zu erklären, dass die Werthe Hüfner's vielleicht nur aus seinen Versuchen über die Stickstoffabsorption durch Multiplication mit einem constanten Factor berechnet sind. Das Nähere hierüber findet sich im nächsten Abschnitt.

Versuche über die Absorption des Stickstoffs im Wasser.

Bei diesen Versuchen ist theils Bohr's Absorptiometer, theils das Differentialabsorptiometer und theils Auspumpen benutzt worden. Als sich zeigte, wie schwierig es war, wegen seiner geringen Grösse einen genauen Werth des Absorptionscoëfficienten des Stickstoffs bei der Berechnung der ganzen Gasmenge im Apparate mittelst des Differenzabsorptiometers zu bestimmen, wurde ein Werth hierfür durch Versuche mit Bohr's Absorptiometer ermittelt. Diese Versuche, die unten folgen werden, ergaben als Mittelwerth des Absorptionscoëfficienten des Stickstoffs bei 19°:

$$\alpha = 0{,}01667.$$

Diese Grösse ist den Berechnungen der differentialabsorptiometrischen Versuche zu Grunde gelegt worden. Die Versuche über den Stickstoff sind folgende.



Methode		Temp.	Druck	Absorptionscoëff.
Bohr's Absorptiometer	1	18,67°	210 mm	0,01682
	2	18,81	152 „	0,01679
	3	19,35	278,8 „	0,01644
Das Differenzabsorptiometer	1	16,86°	541,8 „	0,01894
		41,88	607,2 „	0,01189
		59,43	647,5 „	0,00969
		22,10	564,9 „	0,01528
		29,91	581,7 „	0,01347
	2	12,78	550,8 „	0,01889
		35 14	598,4 „	0,01313
		45,97	623,4 „	0,01075
		59,85	654,8 „	0,00961
		24,06	575,3 „	0,01527
Durchleitung [1])		0,14	608,0 „	0,02384
Ueberdrucksabsorptiometer		100°	599,6 „	0,01046

Es zeigt sich, dass der bei 100° gefundene Absorptionscoëfficient grösser ist als der bei 60° gefundene. Da der Unterschied jedoch nur ein geringer ist und sich möglicherweise aus den Schwierigkeiten der Versuche bei hoher Temperatur erklären lässt, haben wir bei der den Mittelwerthen der Versuche entsprechenden Curve zwischen 60° und 100° die Curve der Abscissenaxe parallel laufen lassen. Der hierdurch entstehende Fehler wird nur klein sein.

Die mit Hülfe graphischer Interpolation gefundenen Werthe des Absorptionscoëfficienten des Stickstoffs α bei den Temperaturen von 0 zu 100° sind in der Tab. III (p. 336) angegeben.

Der Absorptionscoëfficient für den Stickstoff ist bei verschiedenen Temperaturen schon von mehreren Forschern bestimmt worden. Wir führen dieselben, wie früher beim Sauerstoff, in Verbindung mit den von ihnen angewendeten Methoden, sowie den Temperaturen an, über welche sich ihre Versuche erstreckt haben.

Bunsen.[2]) Absorptiometrische Methode 0—20°.

1) Bei diesen Versuchen wurde eine Durchleitung atmosphärischer Luft angewandt.

2) Bunsen, l. c. p. 1. 1855.

Tabelle III.

Absorption des Stickstoffs.

Temp.	α	Temp.	α	Temp.	α
0°	0,02388	18°	0,01696	36°	0,01252
1	0,02337	19	0,01667	37	0,01233
2	0,02288	20	0,01639	38	0,01215
3	0,02241	21	0,01611	39	0,01198
4	0,02196	22	0,01584	40	0,01182
5	0,02153	23	0,01557	41	0,01166
6	0,02111	24	0,01530	42	0,01151
7	0,02070	25	0,01504	43	0,01137
8	0,02031	26	0,01478	44	0,01124
9	0,01993	27	0,01453	45	0,01111
10	0,01956	28	0,01428	46	0,01099
11	0,01920	29	0,01404	47	0,01088
12	0,01885	30	0,01380	48	0,01078
13	0,01851	31	0,01357	49	0,01069
14	0,01818	32	0,01334	50	0,01061
15	0,01786	33	0,01312	60	0,01000
16	0,01755	34	0,01291	100	0,01000
17	0,01725	35	0,01271		

Hüfner.[1]) Methode: Schütteln mit atmosphärischer Luft, Auspumpen. 20—40°.

Dittmar.[2]) Methode: Durchsaugen mit atmosphärischer Luft, Auspumpen. 0—45°.

Hamberg.[3]) Methode: Durchsaugen mit atmosphärischer Luft. Auspumpen. 0—25°.

Petterson und Sondén.[4]) Methode: Durchsaugen mit atmosphärischer Luft. Auskochen. 0—14°.

In der Tab. IV findet man die Resultate der besprochenen Versuche in Zwischenräumen von je 5 Grad. — Nur die Resultate von Petterson und Sondén finden sich aus dem schon beim Sauerstoff angeführten Grunde bei den entsprechenden einzelnen Temperaturen angegeben.

Man wird aus dieser Tabelle ersehen, dass die von Dittmar, Hamberg und uns gefundenen Reihen, sowie die von Petterson und Sondén bei den einzelnen Tempe-

1) Hüfner, l. c. p. 27. 1890.

2) Dittmar, l. c. p. 172. 1884.

3) Hamberg, Bihang til K. Svenska Vet. Akad. Handlinger. **10.** Nr. 13. 1885.

4) Petterson u. Sondén, l. c. p. 17. 1889.

Tabelle IV.

Temp.	Bunsen	Hüfner	Dittmar	Hamberg	Petterson u. Sondén	Bohr und Bock
0°	0,02035	—	0,02440	0,02421	0,02449	0,02388
5	0,01794	—	0,02162	0,02142	—	0,02153
6	—	—	—	—	0,02086	0,02111
6,32	—	—	—	—	0,02120	0,02098
9,18	—	—	—	—	0,01994	0,01986
10	0,01607	—	0,01943	0,01915	—	0,01985
13,7	—	—	—	—	0,01819	0,01828
14,1	—	—	—	—	0,01820	0,01815
15	0,01478	—	0,01765	0,01737	—	0,01786
20	0,01403	0,01406	0,01619	0,01598	—	0,01639
25	—	0,01357	0,01493	0,01494	—	0,01504
30	—	0,01308	0,01390	—	—	0,01380
35	—	0,01259	0,01299	—	—	0,01271
40	—	0,01210	0,01220	—	—	0,01182
45	—	—	0,01150	—	—	0,01111

raturen angegebenen Bestimmungen einander auffallend nahe liegen. Die Werthe Bunsen's liegen niedriger als die eben genannten. Die Angaben Hüfner's bei 20—40° bilden die unmittelbare Fortsetzung der Werthe Bunsen's bei 0—20°; der von diesem Forscher bei 20° angegebene Werth ist weit niedriger als die von Dittmar, Hamberg und uns gefundenen, seine Werthe nehmen aber bei steigenden Temperaturen langsamer ab, als die der oben genannten Forscher, und es liegt dann der von ihm gefundene Werth bei 40° zwischen den von Dittmar und uns bei derselben Temperatur gefundenen Werthen. Die Bunsen-Hüfner'sche Reihe von Werthen des Absorptionscoëfficienten bei 0—40° weicht sowohl in ihrer Form als in Bezug auf die Werthe bei den einzelnen Temperaturen von denjenigen Resultaten ab, zu welchen alle anderen Forscher gelangt sind. Die grosse Uebereinstimmung der Werthe von Dittmar, Hamberg, Petterson und Sondén, sowie der unsrigen, welche alle mittelst sehr verschiedener Methoden gefunden sind, scheint mit Sicherheit darauf hinzuweisen, dass die von uns in der Tabelle III angegebenen Werthe für die Absorption des Stickstoffs den bisher allgemein benutzten vorzuziehen sind.

Bunsen hat angegeben, dass bei gleicher Temperatur eine bestimmte Relation zwischen den Absorptionscoëfficienten des Sauerstoffs und des Stickstoffs bestände. Nennt

man den Absorptionscoëfficienten für Sauerstoff bei $t^0 : \alpha_1$ und für Stickstoff bei gleicher Temperatur α_2, so müsste sich, mindestens für die Temperaturen 0—23°, bei denen Bunsen die Verhältnisse untersucht hat, ergeben, dass:

$$\alpha_1 = 2{,}0225\, \alpha_2 .$$

Dittmar erklärt[1]) in Bezug auf diese Frage, er habe die Angaben von Bunsen hier nicht bestätigt gefunden, das Verhältniss zwischen den beiden Absorptionscoëfficienten sei vielmehr variabel. — Zu gleichem Resultate sind auch wir in unseren Versuchen gekommen. In der Tabelle Hüfner's[2]) findet man dagegen überall zwischen 20 und 40° für den Absorptionscoëfficienten des Sauerstoffs einen Werth angegeben, der durch Multiplication des entsprechenden Absorptionscoëfficienten für Stickstoff mit der Zahl von Bunsen: 2,0225 herauskommt (nur mit Ausnahme der Temperatur 30°, bei der die Tabelle Hüfner's wahrscheinlich durch einen Druckfehler — siehe die Differenzen — 0,02635 statt 0,02645 hat. Diese Tabelle hat der Verfasser aus seinen Versuchen[3]) berechnet. Da das Verhältniss zwischen den Absorptionscoëfficienten des Sauerstoffs und des Stickstoffs in der genannten Tabelle überall genau = 2,0225 ist, und da sich in der letztgenannten Arbeit nur bestimmte Werthangaben für die Absorption des Stickstoffs finden, sind die Zahlen Hüfner's für die Sauerstoffabsorption möglicherweise aus den Stickstoffwerthen durch Multiplication mit obengenanntem Factor berechnet worden. Hieraus würden sodann die Abweichungen von den Resultaten der meisten anderen Untersucher verständlich; denn ganz abgesehen davon, dass die Zahl von Bunsen, 2,0225, nicht genau auf alle Temperaturen zwischen 0 und 20° passt, hat man keinen Grund anzunehmen, dass dieselbe auch ausserhalb der von Bunsen untersuchten Temperaturintervalle sich anwenden liesse.

---

1) Dittmar, l. c.
2) Hüfner, Arch. f. Anat. u. Physiol. p. 27. 1890.
3) Hüfner, Wied. Ann. 1. p. 632. 1877.

Versuche über die Absorption des Wasserstoffs in Wasser.

Die Versuche über den Wasserstoff sind ebenfalls mit verschiedenen Apparaten angestellt worden. Da der Absorptionscoëfficient des Wasserstoffs nur klein ist, liess sich mit dem Differentialabsorptiometer schwierig ein sicherer Werth zur Berechnung der gesammten Gasmenge in diesem Apparate finden. Durch Auspumpen von Wasser, das mit Wasserstoff gesättigt war, fanden wir dagegen einen Werth des Absorptionscoëfficienten bei 15°. Es wurden drei Bestimmungen ausgeführt und als Mittelwerth dieser einander naheliegenden Werthe ergab sich für den Wasserstoff der Absorptionscoëfficient $\alpha = 0{,}0183$. Dieser Werth ist zur Berechnung der Luftmenge im Differentialabsorptiometer benutzt worden.

Folgende Versuche wurden angestellt.

Methode		Temp.	Druck	Absorptionscoëff.
Auspumpung nach der Sättigung	1	15°	775,3 mm	0,0183
	2	15	653,0 „	0,0186
	3	15	746,3 „	0,0180
Differenzabsorptiometer	1	11,70°	552,6 „	0,0188
	„	20,71	571,4 „	0,0178
	„	32,22	595,2 „	0,0168
	„	41,32	616,2 „	0,0148
	„	53,37	644,1 „	0,0139
	„	11,39	572,2 „	0,0190
	„	25 46	603,5 „	0,0165
	„	36,14	626,8 „	0,0156
	„	47,44	651,9 „	0,0147
	„	59,26	679,7 „	0,0143
Ueberdrucksabsorptiometer	1	0,05°	854,4 „	0,0203
	2	56,77	892,1 „	0,0149
	3	100,0	461,9 „	0,0165
	4	100,0	641,3 „	0,0167
Durchleitung	1	56,58°	640,7 „	0,0152

Es zeigt sich, dass die Werthe bei 100° um einiges höher als diejenigen bei 60° liegen. Die zwei Bestimmungen bei 100° liegen einander sehr nahe, und dasselbe gilt betreffs der beiden Auspumpungen bei 56°, deren Werthe bedeutend niedriger liegen. Die auf differentialabsorptiometrischem Wege bei der genannten und naheliegenden Temperaturen gefundenen Werthe variiren etwas, sie liegen

aber alle niedriger, als die durch Auspumpen gefundenen. Infolge dessen scheint also der Absorptionscoëfficient des Wasserstoffs bei 100° grösser als bei 60° zu sein. Dieses auffällige Resultat, infolge dessen der Wasserstoff die Minimalgrösse seiner Löslichkeit bei ca. 60° hat, zeigt uns, dass die Löslichkeiten ebenso wenig der Gase wie der Salze — man erinnere sich des schwefelsauren Natrons — sich mit Nothwendigkeit bei gleichgerichteter Temperaturveränderung stets im selben Sinne verändert. Wir haben wie gewöhnlich die Mittelwerthe der Versuche auf graphischem Wege bestimmt. Man erhält dadurch die in der Tab. V angegebenen Werthe für den Absorptionscoëfficienten des Wasserstoffs bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle V.

Absorption des Wasserstoffs.

Temp.	α	Temp.	α	Temp.	α
0°	0,0203	16°	0,0182	32°	0,0161
1	0,0202	17	0,0180	33	0,0160
2	0,0200	18	0,0179	34	0,0159
3	0,0199	19	0,0178	35	0,0157
4	0,0198	20	0,0177	36	0,0156
5	0,0196	21	0,0175	37	0,0155
6	0,0195	22	0,0174	38	0,0154
7	0,0194	23	0,0172	39	0,0153
8	0,0192	24	0,0171	40	0,0152
9	0,0191	25	0,0170	45	0,0149
10	0,0190	26	0,0168	50	0,0146
11	0,0189	27	0,0167	60	0,0144
12	0,0187	28	0,0166	70	0,0146
13	0,0186	29	0,0164	80	0,0149
14	0,0184	30	0,0163	90	0,0155
15	0,0183	31	0,0162	100	0,0166

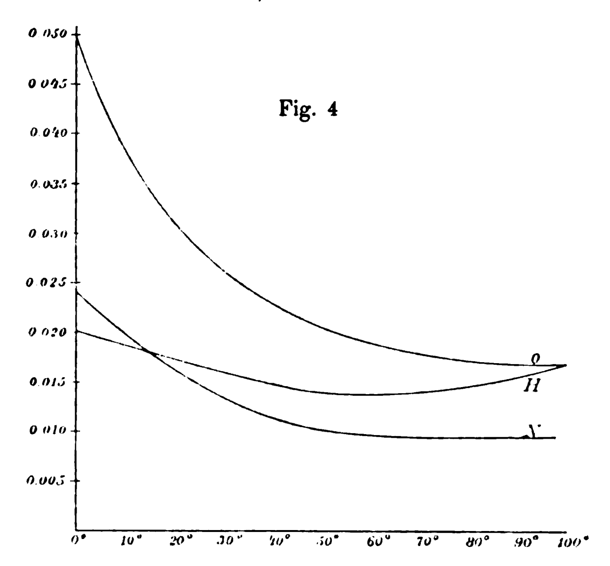
Von den früheren Forschern hat nur Bunsen den Absorptionscoëfficienten des Wasserstoffs bestimmt[1] (absorptiometrische Methode). Er fand für die Temperaturen 0 – 20° als Mittelwerth dieser Grösse 0,0193, indem alle seine Bestimmungen bei den verschiedenen Temperaturen bald höher, bald niedriger als dieser sich zeigten; es sollte also der Absorptionscoëfficient des Wasserstoffs bei den Temperaturen 0—20° von gleicher Grösse sein. Die Abweichungen in den Versuchen Bunsen's

1) Bunsen, l. c.

vom Mittelwerthe sind übrigens recht bedeutend; der eine Versuch bei 7° ergibt den Werth 0,0205, der andere bei 12,8° den Werth 0,0186.

Unseren Versuchen zufolge nimmt der Absorptionscoëfficient des Wasserstoffs von 0 bis 60° ab. Der Werth bei 100° ist grösser als derjenige bei 60°.

In der Curve Fig. 4 haben wir die Absorptionscurven des Sauerstoffs, des Stickstoffs und des Wasserstoffs dargestellt, um ihr gegenseitige Verhältniss zu zeigen. Die einzelnen Curven sind mit *O*, *N* und *H* bezeichnet.



Versuche über die Absorption von Kohlensäure in Wasser.

Versuche über die Absorption von Kohlensäure in Wasser wurden zuerst von Bunsen[1]) für Temperaturen von 0—20° angestellt. Später hat Bohr[2]) bei Drucken von 11 bis 143 mm und einer Temperatur von 18,52° den Absorptionscoëfficienten 0,9214 gefunden. Bunsen gibt hier 0,9231 an, es findet also gute Uebereinstimmung zwischen beiden Angaben statt. Wir haben bei dieser Versuchsreihe keine Gelegenheit gehabt, die Versuche Bunsen's mit dieser Gasart

1) Bunsen, l. c.

2) Festschrift. Ludwig gewidmet. 1887. p. 168.

zu wiederholen, haben aber bei einer anderen als der von ihm untersuchten Temperatur zwei Bestimmungen ausgeführt. Die benutzten Temperaturen waren die Körperwärme und 100°.

Der Absorptionscoëfficient der Kohlensäure bei Körperwärme ist schon früher wegen der physiologischen Bedeutung desselben bestimmt worden. Zuntz[1]) has gefunden:

bei 39,0° $\alpha = 0{,}5283$
„ 39,2 $\alpha = 0{,}5215$.

Setschenow[2]) fand den Absorptionscoëfficienten bei der Temperatur 37—37,5° = 0,569.

Bei einem Durchleitungsversuche beim Kohlensäuredrucke von 707,0 mm und der Temperatur von 37,29° fanden wir den Absorptionscoëfficienten zu 0,5629, welcher also dem von Setschenow angegebenen sehr nahe liegt. Bei 100° fanden wir mit Hülfe des Ueberdruckabsorptionsapparates bei einem Kohlensäuredruck von 643 mm den Absorptionscoëfficienten zu 0,2438. Man ersieht daraus, dass der Absorptionscoëfficient der Kohlensäure bei steigender Temperatur sehr stark fällt, sodass der Werth bei 100° nur $^1/_7$ des Werthes bei 0° ist (1,7967 Bunsen). Bei keinem der übrigen untersuchten Gase ist der Abfall des Absorptionscoëfficienten so gross; am stärksten zeigt er sich beim Sauerstoff, bei welchem der Absorptionscoëfficient bei 100° ca. $^1/_3$ des bei 0° gefundenen Werthes ist. Trotz dieses starken Falles ist der Absorptionscoëfficient für die Kohlensäure bei 100° gleichwohl noch weit grösser als der entsprechende Werth bei gleicher Temperatur für die übrigen Gasarten.

Wir erinnern zuletzt noch daran, dass bis jetzt noch keine Beweise für die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes bei höheren Temperaturen vorliegen. Wir haben keine besonderen Versuche zur Prüfung desselben angestellt, wir begnügen uns, darauf hinzuweisen, dass unsere Versuche in manchen Punkten dieses Gesetz zu bestätigen scheinen.

---

1) Zuntz, Beiträge zur Physiologie des Blutes. p. 33. Inauguraldiss. Bonn 1868.

2) Setschenow, Mém. de l'acad. imp. de sc. de St. Pétersbourg. 26. 1879.

Es geben bei den Versuchen mit dem Wasserstoff bei 56° die zwei Auspumpungen — von denen die eine bei einem Druck von 640 mm, die andere von ca. 890 mm angestellt worden ist — ziemlich genau dasselbe Resultat; dies ist auch der Fall gewesen bei den beiden Versuchen mit demselben Gas bei 100° — der eine angestellt bei einem Drucke von ca. 460 mm, der zweite von ca. 640 mm. Dass das Henry'sche Gesetz indess, wie auch das Mariotte'sche Gesetz nur innerhalb gewisser Grenzen seine Gültigkeit hat, geht aus Versuchen hervor, die von Khanikoff und Louguinine[1]) über die Absorption der Kohlensäure in Wasser bei hohen Drucken bis zu 5 Atmosphären angestellt worden sind; diese Versuche zeigen, dass die Kohlensäure bei hohen Drucken etwas von dem Henry'schen Gesetze abweicht und dass die Grösse dieser Abweichung mit dem Drucke wächst. Sollte es sich indess zeigen, dass das Henry'sche Gesetz mit Bezug auf eine andere der Versuchsgasarten bei Temperaturen oder Drucken benutzt worden war, bei denen dasselbe nicht mit voller Genauigkeit gilt — da bei jedem Versuche der Druck, bei dem er ausgeführt worden ist, angegeben ist —, so wird es leicht sein, aus dem angeführten Absorptionscoëfficienten α und dem genannten Drucke P die Anzahl x der Cubikcentimeter bei 0° und 760 mm des betreffenden Gases zu berechnen, welche 1 ccm Wasser bei genanntem Drucke absorbirt hat, indem:

$$x = \alpha \cdot \frac{P}{760}.$$

Da x die durch den Versuch unmittelbar gefundene Grösse ist, aus der α berechnet ist, so behält x überall seine Bedeutung, als die Zahl von Cubikcentimetern bei 0° und 760 mm, welche 1 ccm Wasser bei gegebener Temperatur und dem gegebenem Drucke P zu absorbiren vermag, selbst in dem Falle, dass unter diesen Umständen das Henry'sche Gesetz ohne Gültigkeit wäre.

Physiol. Laborat. der Univ. Kopenhagen.

1) Khanikoff u. Louguine, Ann. de chim. et de phys. (4) **61.** p. 412.

X. *Zur Theorie selbstthätiger Stromunterbrecher; von V. Dvořák.*[1])

Die bisherige Theorie des Wagner'schen Hammers und ähnlicher Apparate, wie sie schon im Jahre 1839 von Neeff aufgestellt wurde, ist gänzlich verfehlt. Darauf hat wohl zuerst Rayleigh hingewiesen[2]) und als Grund der Wirkung die Verspätung des Contactes und die Selbstinduction angegeben. Auf die Rayleigh'sche Erklärung habe ich im Jahre 1884[3]) aufmerksam gemacht. Weiter benutzte 1886 Silv. P. Thompson die Theorie Rayleigh's.[4]) Im Januar 1889 erschien meine Mittheilung[5]), welche hauptsächlich die Wirkung der Selbstinduction hervorhebt und kurz darauf eine Arbeit von Koppe[6]), worin er die Unrichtigkeit der althergebrachten Theorie nachweist. Auch Gregory's Mittheilung[7]) hat die Rayleigh'sche Theorie zur Voraussetzung. Den Stand der Frage zu Ende 1889 suchte ich in einem kurzen, mit historischen Bemerkungen versehenen Aufsatze[8]) darzustellen. Seitdem habe ich weitere Untersuchungen angestellt, die hier kurz angeführt werden sollen.

Bei der alten Theorie wurde die Wirkung des Electromagnets E auf den Anker K (Fig. 1) während des Zurückgehens von O nach f (in der „ungünstigen Periode") übersehen, und blos die Anziehung bei der Bewegung von f nach O (in der „günstigen Periode") beachtet; beide Wirkungen heben sich auf (falls man von weiteren, sehr wichtigen Um-

---

1) Mit theilweiser Benutzung einer im „Rad jugoslavenske akademije" veröffentlichten Mittheilung des Verfassers.

2) Rayleigh, Theorie des Schalles, übers. von Neesen, 1877. p. 82.

3) V. Dvořák, Zeitschr. f. Electrotechnik. Wien 1889. p. 33.

4) S. P. Thompson, Phil. Mag. (5) **22.** p. 216. 1886.

5) V. Dvořák, Wien. Ber. **98.** p. 55. 1889.

6) Koppe, Zeitschr. f. phys. u. chem. Unterr. **2.** p. 232. 1889.

7) Gregory, Phil. Mag. (5) **28.** p. 490. 1889.

8) V. Dvořák, Zeitschr. f. Instrumentenkunde. **10.** p. 43. 1890.

ständen absieht) und können daher nichts zur Unterhaltung der Schwingungen beitragen. Nimmt man an, dass die Blattfeder *b* in der Ruhelage des Ankers etwas eingedrückt ist, so würden bei der Schliessung des Stromkreises zwar durch den ersten Impuls, den der Anker erhält, Schwingungen entstehen, aber zufolge der Reibung bald verschwinden. Der Anker würde sich dann in eine zweite Ruhelage einstellen, in welcher die Feder *b* nur so stark an die Schraube *a* drückt, dass der Contactwiderstand dem Strome eben gestattet, der Federkraft des Ankers Gleichgewicht zu halten.[1]) Dieses würde aus der alten Theorie folgen, falls man weitere Umstände nicht berücksichtigt. Diese Umstände, welche die Schwingungen des Hammers erhalten, sollen nun der Reihe nach erörtert werden.

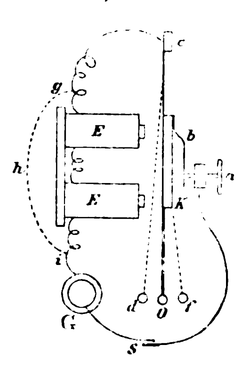


Fig. 1.

A) Contactverzögerung. Trifft nach Rayleigh der Stift einer electromagnetischen Stimmgabel auf die Oberfläche des Quecksilbers, so tritt der Contact nicht sofort ein, sondern eine merkliche Zeit später, wahrscheinlich infolge der anhängenden Luft. Tritt der Stift aus dem Quecksilber heraus, so bleibt dieses noch einen Moment am Stifte hängen, wenn derselbe, wie Rayleigh voraussetzt, amalgamirt ist.

Ich betrachtete die Quecksilberoberfläche, während das Näpfchen langsam durch eine Schraube gehoben wurde, mit einer schwach vergrössernden Lupe; am Spiegelbild des Platinstiftes konnte man beurtheilen, ob derselbe das Quecksilber eben berührte. Im Stromkreis befand sich ein Daniellelement und eine kleine Tangentenbussole. Ich konnte nur soviel mit Sicherheit erkennen, dass die Quecksilberoberfläche beim Senken des Näpfchens an dem blanken Platinstift hängen blieb und dann plötzlich abriss, ohne Zweifel infolge der Adhäsion. Auch wenn die Oberfläche mit Alkohol bedeckt ist, tritt dasselbe ein.

Ob beim Eintauchen der Contact sofort eintritt, sobald

1) Siehe die Arbeit von Koppe l. c.

die Platinspitze das Quecksilber berührt, konnte nicht ermittelt werden; auch erreichte der Strom stets sofort seine grösste Stärke; ein langsames Anwachsen konnte selbst bei vorsichtigem Heben des Näpfchens nie beobachtet werden.

Schwingt der Platinstift, so bilden sich auf dem Quecksilber stehende Wellen, von deren Phase es abhängt, wann der Strom geöffnet oder geschlossen wird. Aufgiessen von Alkohol dämpft die Wellen, ohne sie ganz zu beruhigen.

Ob bei Platincontacten, wie dieselben sehr oft verwendet werden, auch eine Verzögerung eintritt, ist schwer zu sagen. Es könnte wohl die anhängende Luft den Contact verzögern, jedoch in geringerem Maasse, als beim Quecksilbercontact, weil das Quecksilber unter dem Drucke viel leichter nachgibt, als ein hartes Metallstück, selbst wenn dasselbe an einer elastischen Feder befestigt ist.

Weiter ist der Widerstand des Contactes von der Temperatur abhängig und dürfte die Erwärmung beim Oeffnen des Stromkreises schon wegen dem Oeffnungsextrastrom bedeutend grösser sein, als beim Schliessen. Der Widerstand der Metalle nimmt mit der Erwärmung zu, und es scheint somit, dass der variable Contactwiderstand beim Oeffnen grösser ist, als beim Schliessen; das würde also nicht eine Contactverzögerung geben, sondern das Gegentheil. Andererseits vermittelt der Oeffnungsfunken dem Strom noch einen Moment den Durchgang, was wieder einer Contactverzögerung gleichkommt. Die Verhältnisse sind besonders bei raschen Stromunterbrechungen zu verwickelt, als dass man ein endgültiges Urtheil fällen könnte.

B) Selbstinduction. Wird in einer Spirale ohne Eisenkern der Strom geschlossen, so entsteht ein Extrastrom, dessen Abhängigkeit von der Zeit durch die Helmholtz'sche Gleichung:

$$i = \frac{E}{R} e^{-\frac{R}{L} t} \tag{1}$$

gegeben ist, wo i die Stärke des Extrastroms, E die electromotorische Kraft der Batterie, R den Gesammtwiderstand, L den Selbstinductionscoëfficienten, und t die Zeit bedeutet. Schaltet man die Batterie aus und verbindet gleichzeitig die

Enden der Spirale durch einen Draht von gleichem Widerstand, so ist der Oeffnungsextrastrom ebenfalls durch die Gleichung (1) bestimmt. In Fig. 2 bedeutet die Curve Ocb das Anwachsen des Hauptstromes mit der Zeit, die Curve bdf das Abfallen des Oeffnungsextrastromes; und falls man ab als Abscissenaxe nimmt, stellt die Curve Ocb das Abfallen des Schliessungsextrastromes dar. Die Fläche $Oa\,bc$ stellt die Electricitätsmenge Q des Schliessungsstromes, die Fläche $bdfg$ die Electricitätsmenge Q' des Oeffnungsextrastromes dar[1]), für die man findet:

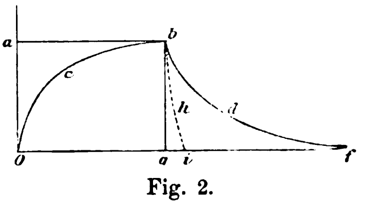


Fig. 2.

$$(2) \qquad Q = Q' = \frac{L}{R^2} E = I_0 \frac{L}{R},$$

wo I_0 die Stärke des constanten Hauptstromes bedeutet. Aus der Gleichung (2) folgt, wenn man für Q, E, R die Dimensionen einsetzt, dass L die Dimension einer Länge hat[2]); da R die Dimension einer Geschwindigkeit besitzt, so würde $L/R = \tau$ eine Zeit bedeuten; man nennt daher τ die Zeitconstante des Stromkreises. Nach (2) ist dann:

$$Q = I_0 \tau.$$

Da der Stromkreis beim Oeffnen unterbrochen wird, so kann der Oeffnungsextrastrom fast gar nicht zur Entwickelung kommen; der Widerstand nimmt beim Oeffnen sehr rasch von R bis ∞ zu, und dem Verlauf des Stromes entspricht eine Curve bhi, die sehr steil abfällt.

C) Einfluss des Eisens. Setzen wir der Einfachheit halber voraus, dass ein dünner Eisenring mit einer Lage von feinem Draht bedeckt sei. Ist der Selbstinductionscoëfficient für die Spirale ohne Eisen $= L$, so ist derselbe mit dem Eisen $L' = \mu L$, wo $\mu = 1 + 4\pi k$ die magnetische Permeabilität bedeutet; k ist der Magnetisirungscoëfficient. Dieser

1) Streng genommen müsste man die Abscisse $t = \infty$ nehmen, aber für etwas grössere t ist i unmerklich.

2) Dieses ist nach Rücker nicht ganz begründet, weil bei L noch die magnetische Permeabilität des Mediums in Betracht kommt.

ist nur für kleinere Werthe der magnetisirenden Kraft annähernd constant; es ist dann auch L' constant, und man kann für den Verlauf des Stromes nach der Zeit die früher aufgestellten Gleichungen benutzen, nur hat die Zeitconstante einen grösseren Werth.

Befindet sich ein gerader Eisenkern in einer Electromagnetspule gewöhnlicher Form, so wird dadurch L vergrössert, jedoch bei weitem nicht im Verhältnisse von $\mu:1$; μ ist für schwächere magnetisirende Kräfte beiläufig $=250$; Ledeboer[1]) fand für eine Drahtspule, deren Höhlung ein Eisenkern vollständig ausfüllte, $L' = 10L$. Verbindet man die Pole eines Hufeisenelectromagnets durch einen Anker, so nähert man sich dem idealen Fall eines Ringes; L' wird um vieles grösser. Selbst wenn der Anker den Polen nahe steht, hat dies einen grossen Einfluss auf L'. So fand Kenelly[2]) für ein gewöhnliches Telegraphenrelais $L' = 9$ Henry, wenn der Anker aufgelegt war; ohne Anker blos 3 Henry. War der Anker in seiner gewöhnlichen Lage nahe vor den Polen, so war $L' = 5$ Henry.[3])

1) Ledeboer, Journ. de phys. 6. p. 335. 1887.

2) Kenelly, Zeitschr. f. Electrotechn. Wien p. 138. 1891.

3) Was den Selbstinductionscoëfficienten betrifft, so sind sowohl Definition als Benennung sehr verschiedenartig. Man findet die Ausdrücke „Selbstpotential", „electromagnetische Capacität" (nach Kohlrausch, prakt. Physik, 6. Aufl. p. 283. 1887) Ledeboer, (l. c.) nennt L/R^2 electromagnetische Capacität. Für die Einheit findet man die Namen Quadrant, Secohm und Henry vorgeschlagen. Wie Hr. G. Wiedemann, (Beibl. 15. p. 229. 1891) bemerkt, wäre infolge der Fixirung des Ohm zu 106 cm statt 106,3 cm der Erdquadrant statt 10000 km nur zu 9778 km zu nehmen. Was die Definitionen betrifft, so nennt Kohlrausch (l. c.) L den Factor, mit welchem die Aenderungsgeschwindigkeit der Stromstärke in dem Leiter zu multipliciren ist, um die electromotorische Kraft der Induction (des Extrastromes) zu erhalten. Kittler (Electrotechn. 1. p. 59. 1886) nennt L „die electromotorische Kraft des Integralstromes ($\int e\,dt = L I_0$ nach Neumann's Benennung), welche dem entstehenden oder verschwindenden Strome Eins entspricht." Oder man kann (nach Maxwell) L als die Kraftströmung bezeichnen, welche durch die Summe der Flächen sämmtlicher Windungen hindurchgeht, wenn die Stromstärke $= 1$ ist; $\frac{1}{2}L$ ist zugleich die potentielle Energie des in der Spule circulirenden Stromes von der Stärke $= 1$. Sumpner (Phil. Mag. (5) 25. p. 453) hat gezeigt, dass die verschiedenen Definitionen für L nur für den Fall eines Mediums von constanter Permeabilität (z. B. für

Für stärkere magnetisirende Kräfte ist die Abhängigkeit zwischen Stromstärke I und Magnetisirung A durch die Fröhlich'sche Gleichung:

$$A = \frac{m I}{1 + n I}$$

gegeben, wo m und n Constanten sind; den Verlauf der Extraströme für diesen Fall hat Leduc[1]) berechnet.

Ausserdem haben auch die Ströme in der Masse des Eisens Einfluss auf die Entwickelung des Extrastromes. Leduc bestimmte durch Versuche das Anwachsen des Stromes für einen grossen Electromagnet, und fand für dieses die Curve B Fig. 3. Die Curve A würde dem Fall entsprechen, wo keine Ströme im Eisen auftreten; es ist dies dieselbe Curve, die in Fig. 2 mit Ocb bezeichnet ist. Es konnte nämlich innerhalb der Versuchsgrenzen $A = m I$ gesetzt werden; L war also constant. Wie man sieht, wächst der Magnetismus zufolge der Kreisströme im Eisen anfangs rascher und dann langsamer, als ohne diese Ströme geschehen würde, aber im ganzen ist der Unterschied nicht gross. Zu ähnlichen Ergebnissen führten die im Telegraphen-Ingenieur-Bureau des Reichspostamtes in Berlin nach einer anderen Methode (mit Telegraphirströmen) angestellten Versuche.[2]) Es dürfte daher für das Anwachsen des Stromes keinen grossen Unterschied

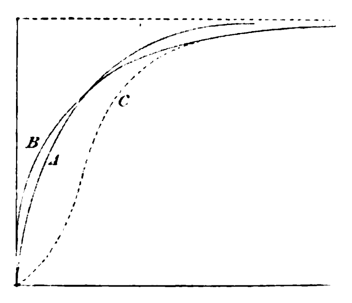


Fig. 3.

Luft) identisch sind; sonst führen sie zu verschiedenen Werthen von L. Schon früher hatte Ledeboer (l. c.) durch Messungen nachgewiesen, dass L bei einem Electromagneten für starke magnetisirende Kräfte beträchtlich abnimmt.

1) Leduc, Journ. de phys. **6**. p. 238. 1887.

2) Electrotechn. Zeitsch. Berlin 1891. p. 103; Vortrag von Franke. Die Wirkung einer Spirale oder eines Metallcylinders in einer Spule ersieht man aus Wiedemann's Electr. **4**. p. 115, 119, 121, 133. Bei einem eisernen Cylinder tritt etwas ähnliches ein, nur ist die Wirkung stärker.

machen, falls man den massiven Eisenkern durch ein gleich schweres Drahtbündel ersetzt.

D) Einfluss der Dimensionen des Eisenkernes. Ledeboer[1]) bemerkt, dass die Electricitätsmenge des Extrastromes dem magnetischen Moment des Electromagneten sehr angenähert proportional ist. Eine genaue Proportionalität würde nur dann eintreten, wenn die magnetischen Kraftlinien bei verschieden starken Strömen immer dieselbe Form beibehielten, was nicht genau zutrifft. Weiter fand Ledeboer für eine bestimmte Spule, dass ein Drahtbündel, welches deren Höhlung ganz ausfüllte, bis zu Stromstärken von 15 Ampère dasselbe magnetische Moment ergab, wie ein massiver Eisencylinder von gleichen Dimensionen, trotzdem der Cylinder 431 g, das Drahtbündel blos 295 g wog.

Tanakadaté[2]) fand, dass eine Vermehrung der Dicke des Eisenkernes keinen Einfluss auf das magnetische Moment zeigt, sobald das Verhältniss zwischen Dicke und Länge grösser ist als $^1/_{15}$. Man wird also die Dicke des Eisenkernes nicht unnöthig zu gross nehmen. Ich habe schon früher durch blosse Versuche gefunden[3]), dass für sehr kurze gerade Electromagnete, wie sie bei electrischen Stimmgabeln zwischen die Zinken gestellt werden, eine plattenförmige Form des Kernes vortheilhaft ist, besonders für sehr hohe Schwingungszahlen. Schiebt man nämlich in eine ziemlich weite Drahtspule immer mehr Eisendrähte hinein, so wird das magnetische Moment anfangs rasch, später aber immer langsamer und zuletzt fast gar nicht wachsen. Dies rührt davon her, dass jeder Draht durch Influenz den Magnetismus der übrigen Drähte umzukehren strebt. Entfernt man nun die einzelnen Drähte in der Spule etwas voneinander (senkrecht zu ihrer Längsrichtung), so wächst das magnetische Moment sofort, wie ich mich durch Ablenkung eines entfernten, mit Spiegel versehenen Magneten überzeugt habe. Dasselbe wird geschehen, wenn man statt einem Eisenkern mit rundem Querschnitt einen solchen mit plattgedrücktem

1) Ledeboer, l. c. p. 320.
2) Tanakadaté, Phil. Mag. **26.** p. 450. 1888.
3) V. Dvořák, Wien. Ber. **84.** p. 702. 1881.

Querschnitt nimmt (wie ihn etwa die Eisenkerne beim Siemens'schen Hufeisentelephon aufweisen).

Während die Electricitätsmenge des Extrastromes für einen und denselben Electromagnet dem magnetischen Moment proportional ist, ist die anziehende Wirkung des Electromagneten auf den Anker dem Quadrate des magnetischen Momentes proportional.

E) Verspätung des Magnetismus. Dieser seit jeher umstrittene Punkt ist durch die Untersuchungen von Rayleigh[1]) und Ewing[2]) wieder in den Vordergrund getreten. Unterbricht man in einem Electromagneten den Strom, so vergeht einige Zeit, bis der Magnetismus verschwindet. Man erklärt dies gewöhnlich durch Inductionsströme, die in der Masse des Eisens beim Oeffnen des Stromkreises entstehen, und so den Eisenkern noch längere Zeit hindurch magnetisiren. Jedoch wird auch mitunter angenommen, dass nebst dem der Magnetismus des Eisens eine gewisse Zeit bedürfe, um zu verschwinden, auch wenn keine Inductionsströme im Spiele sind; man nennt dieses zuweilen „magnetische Trägheit", oder „viscose Hysteresis" nach Ewing. Auch Clausius nimmt bei der Theorie der magnetoelectrischen Maschinen eine magnetische Trägheit an[3]), und die als „Verschleppung des Magnetismus" bei Dynamomaschinen bezeichnete Erscheinung soll ebenfalls darauf beruhen.[4]) Für das Telephon hingegen behauptet Frölich, dass es keine magnetische Trägheit besitze.[5]) Der Annahme einer magnetischen Trägheit steht der Umstand entgegen, dass ein Eisendrahtbündel bei Unterbrechung des Stromes seinen Magnetismus fast momentan verliert. Man müsste also annehmen, falls man die magnetische Trägheit aufrecht erhält, dass die Structur des Eisenkernes die Erscheinung bedeutend beeinflusst, indem bei einem Eisenstabe die Theilchen im Durchschnitt viel dichter aneinander liegen, als bei einem Drahtbündel.

1) Rayleigh, Phil. Mag. **23.** p. 225. 1887.

2) Diese Arbeit von Ewing ist mir nur aus einem Referat in den Beibl. **14.** p. 63. 1890 bekannt.

3) Siehe Kittler, Electrotech. **1.** p. 400. 1886.

4) Kittler, l. c. p. 121.

5) Frölich, Electrotech. Zeitsch. **10.** p. 108. 1890.

Die älteren Versuche über die Verspätung des Magnetismus sind in einer Arbeit von Beetz eingehend erörtert.[1]) Beetz selbst erdachte eine Methode, um das Ansteigen des Magnetismus mit der Zeit bei einem Electromagneten zu bestimmen; die entsprechende Curve hat beiläufig die in Fig. 3 mit *C* bezeichnete Form. Während das Ansteigen des Stromes mit der Zeit neueren Versuchen zu Folge durch die Curve *B* dargestellt wird, sieht man, dass der Magnetismus hinter dem Strome zurückbleibt, und somit wäre eine Verspätung des Magnetismus nachgewiesen. Leider scheint die von Beetz benutzte Methode nicht hinreichend genau zu sein, denn wenn man nach den Beetz'schen Versuchszahlen die Curve für das Ansteigen des Stromes in der Electromagnetspule ohne Eisenkern construirt, so ist dieselbe der Curve *C* ganz ähnlich, während die richtige Curve für diesen Fall die Form *A* besitzt. Es ist also offenbar bei der Curve *C* ein ähnlicher Fehler unterlaufen.[2])

Beetz hat auch nachgewiesen, dass die Curve für das Ansteigen des Magnetismus fast dieselbe bleibt, falls man statt einem massiven Eisenkern ein Drahtbündel verwendet. Dieses ist, wie aus dem Früheren zu ersehen, mit den neueren Versuchen in Uebereinstimmung, indem die inducirten Ströme im Eisen das Ansteigen des Stromes in der Spule nicht viel beeinflussen. Die Wirkung dieser Ströme zeigt sich hauptsächlich dann, wenn der Strom in der Spule unterbrochen wird; nach den Versuchen von Beetz besteht hier ein grosser Unterschied zwischen einem massiven Kern und einem Bündel, indem letzteres seinen Magnetismus fast momentan verliert.

Rayleigh[3]) fand, dass bei einem ausgeglühten Drahte von schwedischem Eisen (Dicke 1,6 mm) der Magnetismus,

1) Beetz, Pogg. Ann. **105.** p. 497. 1858. Eine sehr vollständige Uebersicht aller hierher gehörigen Versuche (auch derer von Beetz) findet sich in Wiedemann's Electr. **4.** p. 253. 1885.

2) Es hat sich übrigens noch ein zweites Versehen eingeschlichen; Beetz nimmt nämlich (nach heutiger Ausdrucksweise) für eine Spule mit Eisenkern dieselbe Zeitconstante an, wie für dieselbe Spule ohne Eisenkern.

3) Rayleigh, l. c.

sobald der Strom geschlossen wurde, durch 3 bis 4 Secunden ziemlich rasch, dann durch 15 bis 20 Secunden langsam anstieg. Unausgeglühter Eisendraht zeigte dieses Verhalten nicht. Ewing fand für Eisenstäbe, die 4 mm dick, 390 mm lang waren, dass der Magnetismus etwa 10 Minuten braucht, um sich auszubilden. Schon Beetz führt an, dass der Magnetismus eines grossen Electromagneten noch nach „einigen Minuten" nicht verschwunden war.

Es scheint in der That schwer, sich vorzustellen, dass ein Inductionsvorgang in einem kleinen körperlichen Leiter mehrere Minuten in Anspruch nehmen sollte, indem wir sonst sehen, wie rasch die Inductionsströme verlaufen. Andererseits bietet die elastische Nachwirkung ein Beispiel, dass Molecularvorgänge, wenn die von aussen wirkenden Kräfte nachlassen, mehrere Minuten dauern. Es ist also eine eigentliche Verspätung des Magnetismus, die nicht von Inductionsströmen herrührt, nicht unwahrscheinlich. Dafür spricht noch ein Umstand, den schon Beetz ausdrücklich hervorgehoben hat. Bringt man nämlich an einem Ende eines Eisenstabes eine Magnetisirungsspirale an, und schliesst den Strom, so entwickelt sich der Magnetismus beider Enden nicht gleich schnell, sondern es tritt für das andere Ende eine Verspätung ein.[1] Die electrodynamische Wirkung der Spule braucht natürlich nur eine messbare Zeit, um an das andere Ende zu gelangen, aber die magnetisirende Kraft hängt auch von dem Magnetismus des Eisens selbst ab, und die Molecüle des Eisens scheinen eine merkliche Zeit zu brauchen, um sich durch die ganze Länge des Stabes ins Gleichgewicht zu setzen.

Sollte auch eine eigentliche Verspätung des Magnetismus existiren, so wäre es noch immer ungewiss, ob diese beim Wagner'schen Hammer, wo die Aenderungen des Magnetismus sehr rasch erfolgen, von merklichem Einfluss ist, ebenso wie die elastische Nachwirkung eines Drahtes rasche Torsionsschwingungen kaum beeinflusst. Rayleigh vermuthet, dass bei raschen Aenderungen des Magnetismus,

---

1) Weitere Versuche dieser Art sind in Wiedemann's Electricität **4.** p. 264. 1885 beschrieben.

wie sie etwa beim Telephon vorkommen, die magnetische Susceptibilität (Magnetisirungscoëfficient) des ausgeglühten Eisens nur etwa so gross sei, wie bei unausgeglühtem Eisen. Erstere war für die von Rayleigh untersuchte Eisensorte (bei langsamen Veränderungen) = 22, während letztere blos 6,85 betrug.

Bis jetzt ist der Verlauf des Magnetismus bei raschen Stromunterbrechungen unbekannt[1]); vielleicht wäre zur diesbezüglichen Untersuchung die magnetooptische Methode am besten geeignet.

Was den remanenten Magnetismus und die sogenannte Hysteresis betrifft, so ist beides nur in dem Falle merklich, wenn das Verhältniss zwischen Länge und Dicke des Eisenstabes gross ist. Bei den kleinen und ziemlich kurzen Eisenkernen, wie sie beim Wagner'schen Hammer gewöhnlich vorkommen, kann man wohl beides ausser Acht lassen.

Theorie des Wagner'schen Hammers.

Der Einfachheit wegen wird vorausgesetzt, dass die Feder *b* in der Ruhelage des Ankers die Schraube *a* eben berührt, ferner, dass dieselbe die Schwingungen des Ankers fast gar nicht behindert. Bei Quecksilberunterbrechung kann ohnedies der Anker frei schwingen. Erfahrungsgemäss erreicht der Anker bald nach dem Stromschluss bei *S* eine gewisse constante Schwingungsweite.

Schliesst der Anker den Strom bei *b*, so würde der Strom für ein constantes L' nach einer Curve ansteigen, ähnlich wie sie in Fig. 3 mit *B* bezeichnet ist. Weil sich der Anker vom Electromagneten entfernt, so wird L' immer kleiner, und die Stromcurve müsste zuerst rascher ansteigen, als die Curve *B*. Wenn sich der Anker wieder nähert, so wächst L', und die Curve steigt langsamer an. Die anziehende Wirkung des Electromagneten ist dem Quadrate

---

1) Bei plötzlicher Stromunterbrechung können sich die beiden vom Extrastrom herrührenden Electricitäten theilweise an den Enden des Stromkreises anhäufen, und dann nach rückwärts entladen, und so eine anomale Magnetisirung verursachen; auch könnten Oscillationen entstehen. Siehe Wiedemann's Electricität **4.** p. 237, 267. 1885; weiter G. Wiedemann, Wied. Ann. **37.** p. 621. 1889.

der Stromstärke proportional und ausserdem in bedeutendem Maasse von der Entfernung des Ankers abhängig. Zählt man die Zeit von der Gleichgewichtslage O, so würde sich für die Anziehungskraft P eine Curve beiläufig wie Obc in Fig. 4 ergeben. Die Curve ist in der Mitte eingesenkt, weil P für die Lage des Ankers f ein Minimum besitzt. Weil der Magnetismus wegen der Inductionsströme im Eisenkern noch eine Zeit fortdauert, muss man ein Curvenstück cgh hinzufügen. Wegen der Contactverspätung und der magnetischen Trägheit müsste man die ganze Curve etwas nach rechts verschieben, und auch die Form ein wenig verändern.

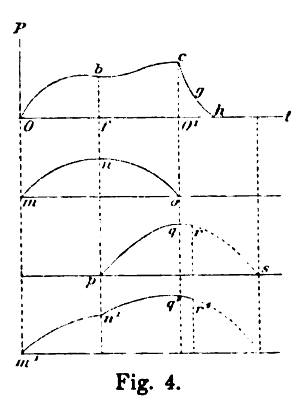


Fig. 4.

Die Fläche Obf stellt die Wirkung $\int P dt$ in der ungünstigen, die Fläche $bcghf$ die Wirkung in der günstigen Periode dar. Die Gesammtwirkung ist gleich der Differenz beider Flächen.

Um nun in erster Annäherung den Einfluss des Electromagneten auf die Schwingungen des Ankers zu übersehen, kann man sich die Curve $Obcgh$ in zwei unvollständige Sinuscurven mno und pqr zerlegt denken; die Curve $m'n'q'r'$ zeigt das Resultat der Zusammensetzung beider, und ist dieselbe im Ganzen der Curve $Obch$ ähnlich.[1])

Die Sinuscurve mno bedeutet bekanntlich eine Kraft, welche der Entfernung aus der Gleichgewichtslage proportional ist; jedoch wirkt sie nur während der Bewegung von O nach f und zurück, also während einer halben Schwingung. Diese Kraft addirt sich zu der Federkraft des Ankers, und vermindert folglich die Schwingungsdauer für die Hälfte der Schwingung. Zur Unterhaltung der Schwingungen kann die Curve mno nichts beitragen; ihre Wirkung kann man sich

1) Die Form der Curve Obc hängt auch von der Zeit der Stromschliessung ab; ist diese Zeit so klein, dass sich der Strom nur wenig entwickeln kann, so wird die Curve niedriger und die Verbindungslinie von b und c verläuft steiler, als es in Fig. 4 beiläufig verzeichnet ist.

an dem bekannten Galilei'schen Pendelversuch veranschaulichen; schlägt man bei *a* (Fig. 5) einen Nagel ein, so erfolgt die Hälfte der Schwingung *cd* rascher.[1])

Die Curve *pqs* hat eine Phasendifferenz von $\frac{1}{4}T$ gegen die vorige; der Theil *pqr* (*rs* fehlt) ist es, der die Schwingungen des Ankers unterhält. Um eine grosse Amplitude zu erhalten, wird man trachten müssen, dass die Curve *pqs* möglichst zur Entwickelung kommt. Dieses kann auf mehrere Arten erreicht werden, wie ich mich durch zahlreiche Versuche überzeugt habe. Zur Ausführung dieser Versuche diente der in Fig. 6 dargestellte Wagner'sche Hammer, der auf Torsionsschwingungen eines elastischen Drahtes beruht.[2])

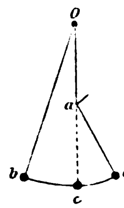


Fig. 5.

Der messingene Torsionsdraht *fg* war 2 mm dick, 215 mm lang; das eine Ende war bei *f* in eine Bohrung einer Metallplatte gelöthet, bei *g* an ein conisches, mit Kopf versehenes Eisenstück, das von oben durch eine Eisenplatte und zwei Schrauben fest in einen Einschnitt des Fusses *N* gepresst wurde. Auf dem Torsionsdrahte war ein Querarm aufgelöthet, der an einem Ende eine kleine Eisenplatte *K* als Anker trug; der Electromagnet befand sich unterhalb *K*, ist aber in der Figur nicht gezeichnet. Bei *l* und *m* befinden sich Stifte mit Platinspitzen, die in Quecksilbernäpfchen *A* und *B* eintauchen. Jedes Näpfchen ist an einem federnden Messingstreifen befestigt, und kann mit der Schraube *S* gehoben und gesenkt werden, wie aus dem unteren Theile der Fig. 6 ersichtlich ist.

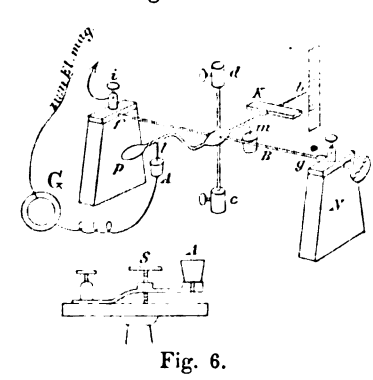


Fig. 6.

1) Die Feder *b* wirkt in demselben Sinne, wie schon Koppe bemerkt und mit dem Galilei'schen Versuche verglichen hat.

2) Elsas hat zuerst Torsionsschwingungen zur Construction eines Unterbrechers mit langsamem Gang benutzt. Siehe Wied. Ann. **37.** p. 675. 1889. Der von Elsas angegebene Stromunterbrecher ist zu manchen Versuchen über Inductionsströme sehr geeignet.

Um die Schwingungsdauer zu verändern, wurden Gewichte auf dem stählernen, verticalen Querdraht cd von 3,3 mm Dicke und 120 mm Länge befestigt. Um Transversalschwingungen des Torsionsdrahtes fg zu vermeiden, sollte der Schwerpunkt möglichst in die Drehungsaxe hineinfallen und der Draht straff gespannt sein.

Die Schwingungsbreite[1]) wird mit Hülfe einer dünnen glänzenden Nadel b bestimmt, die vor einer Millimetertheilung λ schwingt; die Ablesung geschieht am Rande der Theilung, und muss als Hintergrund ein Stück geschwärzter Pappe aufgestellt werden. Zur Vermeidung der Parallaxe sieht man durch ein innen geschwärztes Röhrenstückchen, das am Statif des Apparates befestigt ist, auf die Theilung.

Führt man den Strom eines Elementes G durch den Electromagneten, dann durch die Klemmschraube i und das Näpfchen A, so hat man einen Wagner'schen Hammer.

Angenäherte Berechnung der zur Erhaltung der Schwingungen nöthigen Energie. Der Hammer wurde mit einem Daniellelement erregt, wobei die Schwingungsbreite 2,55 cm betrug. Sodann wurde der Strom unterbrochen und durch Anhören eines Secundenpendels ermittelt, dass die Schwingungsbreite in einer Secunde von 2,55 cm auf 2,11 cm abnahm. Ausserdem wurde mittelst der graphischen Methode die Schwingungszahl n des Hammers bestimmt; sie war $= 21,3$. Nachdem die Gewichte bei c und d aufgesetzt worden, war die Schwingungszahl $n' = 10,3$. Es ist also sehr angenähert $n' = \frac{1}{2} n$, und das Trägheitsmoment T wird somit durch Aufsetzen der Gewichte vervierfacht, oder das Trägheitsmoment der Gewichte allein ist $= 3\,T$. Die Gewichte hatten jedes 26,6 g, und ihre Mitte war von der Axe um 5,55 cm entfernt; mithin ist $T = \frac{2}{3} \times 26,6 \times (5,55)^2 = 273,09$.

Die kinetische Energie des Hammers ist (ohne Gewichte) beim Durchgehen durch die Gleichgewichtslage $Z = \frac{1}{2} v^2 T$, wo v die Geschwindigkeit eines Punktes bedeutet, der sich 1 cm weit von der Axe befindet. Ist A die Amplitude dieses Punktes, so ist bekanntlich seine Geschwindigkeit $v = 2\pi . n . A$. Da die Entfernung ab von der Drehungsaxe bis zum Rand

1) Bedeutet hier die am Rande der Scale λ abgemessene Breite des Schwingungsfeldes.

der Scale = 7,6 cm und die Schwingungsbreite = 2,55 cm war, so ist $A = \frac{1}{2} \times 2{,}55 : 7{,}6 = 0{,}1675$ cm. Setzt man noch $n = 21{,}3$, so erhält man $v = 22{,}42$ cm. Die kinetische Energie $\frac{1}{2} v^2 T$ ist somit: $Z = 71351{,}6$ Erg.

Die Schwingungsbreite fällt in einer Secunde von 2,55 cm auf 2,11 cm; da die Amplitude nur langsam abnimmt, so kann man voraussetzen, dass diese Abnahme durch eine ganze Secunde gleichmässig erfolgt. Die Energie Z' nach Verlauf einer Secunde erhält man, wenn Z mit $(2{,}11 : 2{,}55)^2$ multiplicirt wird; dieses gibt:

$$Z' = 48804{,}5 \text{ Erg.}$$

Die Energie, welche zur Erhaltung der Schwingungen durch jede Secunde aufgewendet werden muss, ist somit:

$$Z - Z' = 22547{,}1 \text{ Erg.}$$

Für diese mechanische Energie muss eine äquivalente electrische Energie verbraucht werden; da ein Volt-Ampère = 10^7 Erg. ist, so wäre die entsprechende electrische Energie per Secunde = 0,002 255 Volt-Ampère, also sehr geringfügig.

Es ist bekannt, dass die Stromstärke bei einem electrischen Motor abnimmt, wenn die Geschwindigkeit zunimmt. Beim Wagner'schen Hammer müsste die mittlere, an der Tangentenbussole gemessene Stromstärke zunehmen, falls man die Schwingungen dämpft, denn die Geschwindigkeit ist hier der Amplitude proportional. Klebt man mit Wachs an das eine Ende p des Querarms ein Stück Papier, so sinkt die Amplitude beträchtlich, und ich beobachtete in der That bei meinen ersten Versuchen eine Zunahme der Stromstärke; jedoch hat dieses einen anderen Grund. Es sei in Fig. 7 uu' die Oberfläche des Quecksilbers im Näpfchen A, und der Unterbrechungsstift soll in der Ruhelage etwas eintauchen, sodass sich seine Spitze bei O befindet. Die Amplitude der Schwingungen des Stiftes sei $Os = Ot$. Ist T die Schwingungsdauer und v die Geschwindigkeit in der Nähe von O, so ist die Zeit, während welcher der Strom geschlossen ist:

Fig. 7.

$$t = \frac{1}{2} T + 2 \frac{rO}{v} \cdot$$

Es soll die Amplitude beispielsweise auf die Hälfte sinken, so ist $v' = \frac{1}{2}v$, und:

$$t' = \tfrac{1}{2}T + 4\frac{rO}{v}, \quad \text{also ist } t' > t.$$

Da der Strom jetzt jedesmal länger geschlossen ist, so muss die mittlere Stromstärke zunehmen. Das umgekehrte würde eintreten, falls O in der Ruhelage etwas über der Oberfläche des Quecksilbers stehen würde, wovon man sich leicht durch einen Versuch überzeugen kann.

Es müsste also O in der Ruhelage die Quecksilberoberfläche genau berühren, und weiter dürften am Quecksilber keine stehenden Wellen entstehen; besonders die zweite Bedingung ist kaum erfüllbar.

Uebrigens ist schon im Voraus zu erwarten, dass die mittlere Stromstärke bei richtiger Stellung des Stiftes mit Abnahme der Amplitude nur unmerklich zunehmen würde, indem die verbrauchte electrische Energie per Secunde 0,0022 Volt-Ampère beträgt. Die benutzte Gaugain'sche Bussole hatte einen Reductionsfactor $K = 0{,}36$. Die Ablenkung betrug, während der Hammer im Gange war, 32°; also war die mittlere Stromstärke = 0,225 Ampère. Für eine Ablenkung von 31° würde die Stromstärke um 0,019 Ampère abnehmen. Den Strom lieferte ein Daniellelement von 1,1 Volt. Nimmt die Ablenkung um 1° ab, so wird die electrische Energie um $E = 0{,}019 \times 1{,}1 = 0{,}0209$ Watt kleiner. Würde die Schwingungsbreite von 2,55 cm bis auf Null abnehmen, so müsste die electrische Energie um 0,0022 Watt anwachsen, was etwa $0{,}1\,E$ beträgt. Die Ablenkung würde daher blos um 0,1° zunehmen, eine Grösse, die durch unvermeidliche Beobachtungsfehler ganz verdeckt wird.

Da die electrische Energie des unterbrochenen Stromes $0{,}225 \times 1{,}1 = 0{,}2475$ Watt beträgt, von welcher nur 0,0022 zur Unterhaltung der Schwingungen verbraucht wird, also beiläufig nur $^1/_{100}$, so sieht man, dass von diesem Standpunkte aus der Wagner'sche Hammer zu den schlechtesten electrischen Motoren gehört. Ich bemerke noch, dass der benutzte Electromagnet günstig construirt, und die Schwingungen mit einem Daniellelement sehr energische waren.

Versuche zur Theorie des Wagner'schen Hammers. Vorausgesetzt wird, dass der Unterbrechungsstift in der Ruhelage die Quecksilberoberfläche eben berührt; das lässt sich zwar nur angenähert erreichen (mit Hülfe eines Galvanoskops), aber wenn die Schwingungsbreite gross ist, kann man die Zeit der Stromschliessung der Zeit der Stromunterbrechung gleich setzen. Die Schwingungszahl war, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, $n = 21{,}3$. Dieselbe variirt etwas, wie aus der Theorie folgt, mit der Stromstärke und Selbstinduction, jedoch nicht viel.

Bestimmt man zuerst die Stärke des constanten Stromes I, während der Hammer ruht, und dann die mittlere Stärke des unterbrochenen Stromes I', so wäre ohne Selbstinduction $I' = I/2$. Wegen des Schliessungsextrastromes ist aber I' stets kleiner als $I/2$. Der Oeffnungsextrastrom kann sich fast gar nicht entwickeln und kommt also nicht in Betracht; auch die Dauer des Unterbrechungsfunkens hat nach den Versuchen von Cazin[1]) keinen merklichen Einfluss auf I', und es kann auch die Unterbrechung unter Wasser oder Alkohol geschehen.

Nimmt man an, dass sich der Schliessungsextrastrom während einer halben Schwingungsdauer $T/2$ des Hammers fast ganz entwickelt, so müsste man jedesmal von der Electricitätsmenge des Hauptstromes $I \,.\, T/2$, diejenige des Extrastromes $I\tau$ abziehen, wo $\tau = I/R$ die Zeitconstante vorstellt; es wäre dann:

$$I' = I\left(\frac{T}{2} - \tau\right) : T.$$

Kann sich der Extrastrom nicht vollständig entwickeln, so wäre seine Electricitätsmenge gleich zu setzen:

$$I \int_0^{\frac{T}{2}} e^{-\tau \frac{T}{2}} \, dt.$$

Zur Orientirung führte ich einen Versuch[2]) mit einem oft verwendeten Hufeisenelectromagneten (A) aus. Der Kern war 8,5 mm dick; jede Spule war 50 mm lang, 27 mm dick

1) Siehe Wiedemann's Electr. 4. p. 114. 1885.

2) Die älteren Versuche von Cazin, Bertin und Beetz sind ausführlich in Wiedemann's Electr. 4. p. 111. 251. 1885 beschrieben.



und auf einer geschlitzten Messingröhre aufgewickelt. Der Draht war ohne Umspinnung 1 mm dick, und hatte einen Widerstand von 0,86 Ohm. Den Strom lieferte ein Daniell Element, und zur Messung diente eine Gaugain'sche Bussole. Der Gesammtwiderstand war annähernd 3 Ohm. Vor jeder Versuchsreihe wurde frisches Quecksilber eingegossen, dasselbe mit Alkohol bedeckt, und dann der Hammer längere Zeit im Gange belassen, bevor eine Messung gemacht wurde. Dieses gilt auf für alle folgenden Versuche. Es scheint sich nämlich das Quecksilber anfangs etwas zu verändern, wahrscheinlich infolge der Oxydation durch die Unterbrechungsfunken. Ein Versuch ergab:

$$\frac{I'}{I} = \frac{\operatorname{tg} 19{,}5}{\operatorname{tg} 41{,}5} = 0{,}40.$$

Ohne Selbstinduction wäre $I/I = 0{,}5$; also verschwinden hier 10 Proc. des Hauptstromes I.

Um zu erfahren, ob sich der Schliessungsextrastrom hinlänglich entwickelt, wurde durch Aufsetzung der Gewichte c und d die Schwingungsdauer des Hammers verdoppelt. Es war dann:

$$\frac{I''}{I} = \frac{\operatorname{tg} 22{,}3}{\operatorname{tg} 41{,}5} = 0{,}46.$$

Hätte sich im ersten Falle der Extrastrom fast ganz ausgebildet, so würde man für I''/I setzen können:

$$\frac{I''}{I} = \frac{0{,}4 + 0{,}5}{2} = 0{,}45;$$

dieses ist kleiner als die obige Zahl 0,46, obwohl der Unterschied nicht gross ist. Es hat sich also im ersten Falle der Extrastrom nicht ganz entwickelt.

Der besseren Entwickelung des Hauptstromes im zweiten Falle scheint ein Anwachsen der Schwingungsbreite zu entsprechen, dieselbe war im ersten Falle (für $n = 21{,}3$) 13,8, im zweiten (für $n = 10{,}7$) 14,5. Jedoch sind beide Fälle nicht streng vergleichbar, indem einerseits die Geschwindigkeit und somit auch der Luftwiderstand für $n = 10{,}7$ kleiner ist, andererseits aber die Gewichte selbst den Luftwiderstand vermehren.

Ausserdem führte ich noch einen Versuch aus, wo der Widerstand des Schliessungskreises = 1,97 Ohm war, wäh-



rend derselbe früher 3 Ohm betrug; die Zeitconstante ist also beiläufig um ein Drittel grösser. Ich fand (für $n = 21,3$):

$$\frac{I'}{I} = \frac{\operatorname{tg} 23,75}{\operatorname{tg} 52} = 0,33,$$

also bedeutend weniger wie früher, was auch zu erwarten war, indem die Electricitätsmenge des Extrastromes jetzt grösser ist.

Einfluss eines Nebenschlusses. Die Amplitude des Hammers kann beträchtlich gesteigert werden (unter günstigen Umständen bis auf das Doppelte), wenn man den Oeffnungsextrastrom zur Entwickelung kommen lässt. Dies erreicht man auf mehrere Arten, am einfachsten dadurch, dass man die beiden Enden der Electromagnetwindungen dauernd durch einen inductionsfreien Nebenschluss verbindet (in Fig. 1 durch die punktirte Linie *ghi* angedeutet).[1]) Beim Unterbrechen des Hauptstromkreises findet der Oeffnungsextrastrom einen geschlossenen Weg durch den Nebenschluss, und kann sich also entwickeln. Durch den Nebenschluss wird zwar die Stromstärke in der Electromagnetspule herabgesetzt; ist jedoch der Widerstand der Batterie und der Leitungsdrähte sehr klein gegen den Widerstand des Electromagneten, so bewirkt ein Nebenschluss nur eine geringe Schwächung des Stromes im Electromagneten, wie man sich leicht durch eine einfache Berechnung überzeugen kann. Freilich geht im Nebenschluss ein Theil des Stromes unnütz verloren, aber man hat dafür den Vortheil, dass die Schwingungsbreite grösser ist, und der schädliche Oeffnungsfunke sehr abgeschwächt wird.

---

1) Schon 1864 gebrauchte Dujardin einen Nebenschluss von sehr grossem Widerstand, um den Oeffnungsextrastromfunken, der die Contacte zu sehr angreift, abzuschwächen. (Du Moncel, Applications de l'electricité, (3) **2.** p. 116. 1873.) Den Verlauf des Extrastromes bei vorhandenem Nebenschluss hat schon Helmholtz berechnet. (Wiedemann, Electr. **4.** p. 103.) Auch Vaschy hat die Bedingungen untersucht, denen ein Nebenschluss beim Electromagneten entsprechen muss, damit die Spannung des Oeffnungsextrastroms nicht zu gross wird (Compt. rend. **107.** p. 780; ich kenne diese Arbeit nur aus einem Referat in Strecker's „Fortschritten der Electrotechnik", 1888. H. 4. p. 701, und in den Beibl. **13.** p. 242. 1889).

Ueber die Wirkung eines Nebenschlusses stellte ich schon früher Versuche mit der electrischen Stimmgabel an.[1] Weitere Versuche wurden mit dem Electromagneten (*A*) ausgeführt; sein Widerstand war 0,86 Ohm, und der Widerstand des Nebenschlusses 6,15 Ohm, also circa sieben Mal so gross. Den Strom lieferte ein Daniell-Element, und der Gesammtwiderstand war (ohne Nebenschluss) = 2 Ohm. Die Schwingungsbreite war:

ohne Nebenschluss . . . 19,5
mit " . . . 26,3.

Also steigt die Amplitude durch den Nebenschluss um circa 30 Procent. Einen ähnlichen Versuch führte ich mit einem Electromagneten (*B*) aus; derselbe hatte eine viel schwächere Selbstinduction, und auch die Ströme in der Masse des Eisens konnten sich nicht so gut entwickeln, wie beim Electromagneten (*A*). Als Kern diente je ein Messingrohr *ab*, Fig. 8, von 10 mm Dicke, in welchem sich ein ausgeglühter, 39,5 mm langer, 6,5 mm dicker Eisencylinder befand, nebst fünf Eisendrähten von 2 mm Dicke; das Querstück *cd* war von Eisen. Die Spulen von 1 mm dickem Draht waren auf Holz aufgewunden, 37 mm lang, 24 mm dick; der Widerstand betrug 0,51 Ohm. Zur Verstärkung der Selbstinduction war noch eine Spirale (*S*) eingeschaltet; die Wicklung bestand aus zwei parallelen Drähten von 2 mm Dicke mit einem Widerstand von 0,27 Ohm. Die Länge der Wicklung war 190 mm, der äussere Durchmesser 95 mm, der innere 37 mm. Den Strom lieferten zwei Daniell-Elemente.

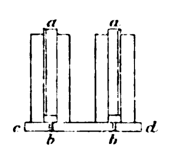


Fig. 8.

Bei diesem Electromagneten konnte die Amplitude durch einen Nebenschluss fast gar nicht vergrössert werden, wahrscheinlich deswegen, weil die Selbstinduction auch mit der Spirale (*S*) zu schwach war.

Selbstthätige Schliessung der Electromagnetspule. Ein zweites Mittel, um den Oeffnungsextrastrom sich ausbilden zu lassen, erhält man, wenn man im Momente der Unterbrechung des Hauptstromkreises die Enden der

1) V. Dvořák, Wien. Ber. Januar 1889. p. 55.

Electromagnetspule kurz schliesst.[1]) Ich benutzte dazu den zweiten Unterbrechungsstift *m* und das Näpfchen *B*; Fig. 9 erläutert näher die Art der Schaltung. Beide Stifte berühren in der Ruhelage die Oberfläche des Quecksilbers; *E* ist der Electromagnet, *G* das Element. *C* ist ein Quecksilbernäpfchen, welches dazu dient, die den Oeffnungsextrastrom auffangende Vorrichtung (den „Extrastromfänger leicht ein- oder auszuschalten.

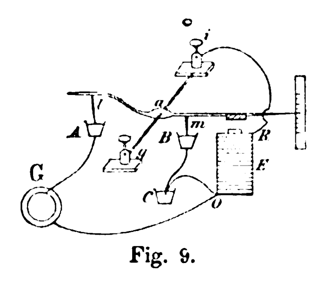


Fig. 9.

Um den Extrastromfänger zu reguliren, stellt man das Näpfchen *B* etwas tief, sodass der Oeffnungsextrastrom nicht passiren kann; man sieht und hört dann im Näpfchen *A* die Oeffnungsfunken. Hebt man das Näpfchen *B* langsam mit der Schraube, so gelangt man zu einem Punkt, wo die Oeffnungsfunken in *A* bedeutend schwächer werden, und unter Umständen fast verschwinden; dann regulirt man noch ein wenig, bis die Schwingungsbreite ein Maximum erreicht. Der Oeffnungsextrastrom geht von *O* über *B* und *i* nach *R*; um denselben gut aufzufangen, müssen die Enden der Spule einen Moment früher geschlossen sein, bevor der Hauptstrom unterbrochen wird. Der Hauptstrom findet dann den Nebenschluss *laBO* von verschwindendem Widerstand vor, und geht an dem Electromagneten vorbei; es entwickelt sich somit der Oeffnungsstrom schon von diesem Momente angefangen, und nicht erst dann, wenn der Strom im Näpfchen *A* unterbrochen wird. In der schon citirten Arbeit habe ich mehrere Versuche mit der electrischen Stimmgabel beschrieben, die mit

1) Dieses Mittel habe ich bei der electrischen Stimmgabel und dem electrischen Läutewerk verwendet, um die Amplitude zu vergrössern (siehe die bereits citirte Arbeit in den Wien. Ber.). Man besitzt schon seit langer Zeit Vorrichtungen, durch welche die Electromagnetspule im Momente, wo der Hauptstrom aufhört, in sich geschlossen wird. Beispiele findet man in Wiedemann's Electr. **4.** p. 111. 147. 260. 1885; dann Du Moncel **2.** p. 114. 1873 Zumeist hatte man dabei die Unterdrückung des Unterbrechungsfunkens im Auge, so beim electrischen Pendel von Hipp (Pfaundler'sches Lehrbuch **3.** p. 678. 9. Aufl.); bei dem Secunden-Contactwerke von Klumák (Fiedler, Die Zeittelegraphen p. 68.)

einem Extrastromfänger versehen war. Zu den Versuchen mit dem Wagner'schen Hammer nahm ich den Electromagneten (A) und ein Daniell-Element; eingeschaltet war ein Widerstand von 2 Ohm. Die Schwingungsbreite war:

ohne Extrastromfänger . . . 14
mit „ . . . 23,7,

also um mehr als die Hälfte grösser.

Verwendung einer zweiten, in sich geschlossenen Spirale. Man kann auf jede Electromagnetspule noch eine zweite Spule aufwickeln, und die Enden dieser Secundärspulen untereinander verbinden. Wenn der Hauptstrom in den Electromagnetwindungen aufhört, so inducirt er in den Secundärspulen einen Strom, der ihm gleichgerichtet ist. Dieser Inductionsstrom magnetisirt den Eisenkern noch eine Zeit lang, und die Wirkung ist ähnlich, wie wenn der Oeffnungsextrastrom zur Entwickelung käme. Auch der Oeffnungsfunke wird schwächer.

Der benutzte Electromagnet hatte einen Draht von 0,7 mm Dicke und 1,4 Ohm Widerstand. Die Spulen waren auf geschlitzte Messingröhren aufgewunden und hatten eine Länge von 36 mm; der Eisenkern war 10 mm dick. Die äusseren Spulen hatten die gleiche Drahtdicke und Windungszahl, und einen Widerstand von 1,9 Ohm. Ein Daniellelement besorgte den Strom. Die Schwingungsbreite war = 12, wenn die Secundärspulen nicht geschlossen waren (I); dagegen 15,4 bei geschlossenen Secundärspulen (II). Man kann die Amplitude noch steigern, wenn man den Extrastromfänger verwendet; die Schwingungsbreite war dann:

für (I) 15,5, für (II) 18,3.

Es scheint, dass man möglicherweise eine bessere Wirkung erzielen könnte, falls man die Secundärspulen einfach hinter die Electromagnetspulen schalten würde; die Windungszahl wäre dadurch verdoppelt. Aber der Versuch zeigt, dass wenigstens für diesen Fall sowohl das magnetische Moment, als die Schwingungsbreite kleiner wird.

Anstatt einer Secundärspule könnte man auch ein Kupferrohr verwenden. Auch Eisendraht wäre vielleicht statt Kupferdraht verwendbar. Betreffs der Wirkung einer Eisenröhre,

habe ich einen Versuch mit einem Electromagneten nach Romershausen angestellt. Der Eisenkern (Fig. 10, alles Eisen ist in der Figur schraffirt) *ab* war 9 mm dick, 57 mm lang; der Draht war 0,8 mm dick und hatte 0,83 Ohm Widerstand. Das Eisenrohr *cdfg* konnte leicht entfernt werden. Die Schwingungsbreite war ohne Eisenrohr 14,1, mit Eisenrohr 15,1, also nur wenig grösser; übrigens übt das Eisenrohr selbst eine anziehende Wirkung aus. Es scheint überhaupt, dass diese Electromagnetform gar keinen Vortheil vor der gewöhnlichen Hufeisenform bietet.

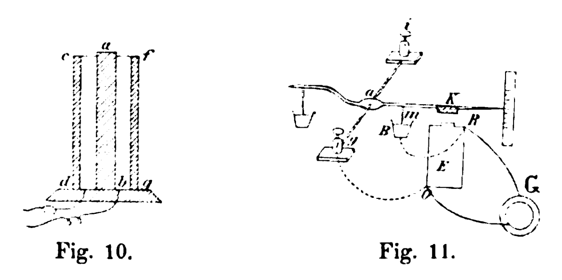


Fig. 10. Fig. 11.

Hammer mit Selbstausschluss. Fig. 11 stellt die bekannte Schaltung des Hammers mit Selbstausschluss dar.[1]) *E* ist der Electromagnet, *K* der Anker, *G* das Element. Man verbindet das eine Ende *O* des Electromagneten mit der Klemmschraube bei *g*, und das andere Ende *R* mit dem Näpfchen *B*. In der Ruhelage soll der Stift unendlich wenig über die Quecksilberoberfläche erhoben sein; der Strom muss die Electromagnetwindungen durchfliessen, und zieht den Anker an; der Stift taucht ein, wodurch für den Strom der Kurzschluss *OgaBR* geschaffen wird, sodass der Strom am Electromagneten vorbeigeht. In diesem Moment beginnt der Oeffnungsextrastrom im Electromagneten, der durch den Kurzschluss eine geschlossene Bahn vorfindet, und sich somit frei entwickelt. Dadurch wird die Amplitude gesteigert,

1) Einen Electromagneten mit Selbstausschluss für eine Spule hat schon im Jahre 1847 Kramer verwendet (Zetsche, Telegraphie **1.** p. 249). Auf diesen Umstand hat mich gefälligst Hr. K. Strecker aufmerksam gemacht. Eine electrische Stimmgabel mit Selbstausschluss hat Weinhold construirt (Demonstrationen, 1881. p. 247), um den Oeffnungsfunken zu vermeiden.

ebenso wie durch den Extrastromfänger, nur mit dem Unterschiede, dass durch den Kurzschluss das Element unnütz erschöpft wird. Der Oeffnungsfunken wird fast ganz unterdrückt.

Ich führte einen Versuch aus mit dem Electromagneten (A) und einem Daniellelement; eingeschaltet war ein Widerstand von 0,85 Ohm. Die Schwingungsbreite war:

für die gewöhnliche Einrichtung des Hammers 16
für Selbstausschluss . . . . 24,6[1])
mit Extrastromfänger . . . . 26,6.

Mit Extrastromfänger ist die Amplitude etwas grösser, als mit Selbstausschluss. Der Grund scheint folgender zu sein. Wie schon früher nachgewiesen wurde, kann sich der Schliessungsextrastrom bei dem Electromagneten (A), während einer halben Schwingung nicht ganz ausbilden; die Zeitconstante τ ist $= L/R$, wo R den Widerstand des ganzen Stromkreises vorstellt. R ist nun $= r_1 + r_2$, wo r_1 den Widerstand des Electromagneten, r_2 den übrigen Widerstand bedeutet. Für den Oeffnungsextrastrom ist der Electromagnet kurzgeschlossen, die Zeitconstante τ' ist somit $= L/r_1$, also beträchtlich grösser als τ. Es wird mithin der Oeffnungsextrastrom noch eine ziemliche Stärke besitzen, als schon der Hauptstrom wieder beginnt; *dadurch werden die Stromschwankungen kleiner*, und die Amplitude muss abnehmen.[2])

Dasselbe tritt beim Extrastromfänger ein, jedoch kann man durch Verstellung des Quecksilbernäpfchens doch ein wenig den Zufluss des Oeffnungsextrastromes reguliren, bis die Amplitude ein Maximum wird, was beim Selbstausschluss nicht angeht.

Mitunter erhält man bei Electromagneten mit passender, nicht zu grosser Zeitconstante mit Selbstausschluss noch etwas grössere Amplituden, als mit Extrastromfänger, vermuthlich, weil der Oeffnungsextrastrom durch diesen nicht so voll-

---

1) In einem Artikel des „Electrotechniker" Wien 1889. p. 121, der mit K . . . h unterschrieben ist, findet der Verfasser für das electrische Läutewerk, dass die Amplitude mit Selbstausschluss kleiner ist, als bei gewöhnlicher Anordnung. Wahrscheinlich waren störende Nebenumstände vorhanden, welche das Resultat wesentlich beeinflussten.

2) Aehnliche Fälle kommen noch im Folgenden vor.

ständig aufgefangen wird, indem der Contact im Näpfchen besonders zu Anfang einen variablen Widerstand bietet. Uebrigens ist es schwer, genau vergleichbare Versuche anzustellen, weil der Stift immer in der Ruhelage die Quecksilberoberfläche berühren müsste, was kaum zu erreichen ist. Taucht aber der Stift nur ein wenig ein, so wird die Amplitude merklich grösser bei gewöhnlicher Anordnung, während dieselbe für Selbstausschluss kleiner wird.[1])

Ich führte noch einen Versuch mit dem Electromagnet (*B*) und der Spirale (*S*) aus; die Schwingungsbreite war:

9,7 für gewöhnliche Anordnung,
14,5 mit Extrastromfänger,
15,4 mit Selbstausschluss.

Einfluss des Selbstinductionscoëfficienten *L*. Bei diesen Versuchen wurde der Electromagnet (*B*) verwendet, und zur Verstärkung der Selbstinduction die Spirale (*S*) eingeschaltet; durch einen Gyrotropen konnte die Spirale ausgeschaltet und dafür zwei gerade ausgespannte Neusilberdrähte (= einfaches Rheochord) von gleichem Widerstand eingeschaltet werden. Den Strom lieferte 1 Daniellelement; eingeschaltet war ein Widerstand von 1,3 Ohm. Die Schwingungsbreite war:

ohne (*S*)	(mit *S*)	
7	9,2	ohne Extrastromfänger (starke Funken)
11	16,5	mit „

Schiebt man ein Stück Eisen in die Spule (*S*), so wächst *L* und auch die Amplitude; *schon ein einziger Eisendraht (D) von 2,15 mm Dicke und 290 mm Länge verursacht ein Anwachsen der Schwingungsbreite von 16,5 auf 17,5;* zwei Drähte geben fast den doppelten Zuwachs. Schiebt man jedoch einen dicken Eisenstab in die Spule, so wird die Amplitude kleiner, weil der Inductionscoëfficient zu gross ist.

Weiter nahm ich statt der Spirale (*S*) den Electromagnet (*A*), und zwar nur eine Spule; derselbe diente lediglich zur Verstärkung der Selbstinduction. Eingeschaltet war ein Widerstand von 1,54 Ohm. Die Schwingungsbreite war mit Extrastromfänger:

1) Dieser Fall ist im Folgenden näher erörtert.



8,5 ohne den $^1/_2$ Electromagnet (A)
14,9 mit „ „ „

Als auf den einen Pol eine kleine quadratische Eisenplatte aufgesetzt wurde, stieg die Amplitude auf 15,8. Als jedoch beide Pole durch einen Anker verbunden wurden, fiel die Amplitude von 14,9 auf 13. Durch Auflegen des Ankers wird nämlich L zu gross, und der Strom kann sich nicht recht entwickeln.

Einfluss der Tiefe, bis zu welcher der Unterbrechungsstift eingetaucht ist. Bisher wurde vorausgesetzt, dass der Stift in der Ruhelage die Quecksilberoberfläche eben berührt („normale Stellung" des Stiftes). Taucht der Stift etwas ein, so ist die Dauer der Stromschliessung grösser als eine halbe Schwingungsdauer = $\frac{1}{2}T$, während die Dauer der Stromunterbrechung kleiner ist. Konnte sich bei normaler Stellung des Stiftes der Strom wegen zu grosser Zeitconstante τ nicht während der Zeit $\frac{1}{2}T$ genügend entwickeln, so wird er sich jetzt bei verlängerter Schliessungsdauer besser entwickeln. Weiter kommt noch in Betracht, dass zur Zeit der Stromunterbrechung der Anker näher zum Electromagnet und die Anziehung stärker ist. Beide Umstände können ein bedeutendes Anwachsen der Amplitude zur Folge haben.

Zu den Versuchen wurde wieder der Electromagnet (B) und die Spule (S) verwendet; jedoch waren die beiden parallelen Drähte dieser Spule hintereinander geschaltet, wodurch sowohl der Widerstand, als auch der Selbstinductionscoëfficient vervierfacht wird.[1]) Der Widerstand der Spule war jetzt 1,05 Ohm. Anfangs wurde der Stift mit der Quecksilberoberfläche in Berührung gebracht und dann bei jedem folgenden Versuch um einen Theil der Scala λ tiefer eingetaucht. Dieses wird so ausgeführt, dass man in den Stromkreis ein Galvanometer einschaltet, dann das Näpfchen

1) Bekanntlich haben Spulen von gleichen Dimensionen, aber ungleicher Drahtdicke theoretisch dieselbe Zeitconstante. In der Praxis trifft dies nicht genau zu (wegen der Umspinnung und dem ungleichen specifischen Wiederstand verschiedener Kupferdrähte); siehe die schon citirte Arbeit von Ledeboer.

A mit der Schraube hebt, und den Anker K sehr langsam mit dem Finger niederdrückt; man sieht dann an der Scala λ, in welcher Stellung der Nadel b der Strom unterbrochen ist. Um die Selbstinduction zu verändern, wurden in die Spirale (S) entweder zwei Eisendrähte (D) oder ein dünner Eisenstab (F) (Länge = 370 mm, Dicke = 8 mm) eingeführt. Die Schwingungsbreite war ohne Extrastromfänger.

Tiefe des Eintauchens	(I) (S) allein	(II) 2 Drähte	(III) Stab (F)
0	6,5	7	5,7
1	7,6	8,3	7,4
2	8,9	9,8	8,6
3	10,4	11,3	10,5
3,5	10,7	11,9	11
4	12	13	12,5

Es ist auffallend, wie sich die Amplitude mit der Schliessungsdauer ändert für die Spirale (S) ohne Eisen (I), und wenn sich der Eisenstab (F) in derselben befindet (III). Für letzteren Fall ist bei normaler Stellung die Selbstinduction zu stark, denn die Schwingungsbreite ist für (III) = 5,7, während sie für (I) = 6,5, also grösser ist als für (III). Ist jedoch der Stift auf vier Theile eingetaucht, so wird dadurch die Schliessungsdauer grösser, und die starke Selbstinduction im Falle (III) schadet nicht mehr, sondern ist von Vortheil; die Schwingungsbreite ist jetzt für (III) grösser als für (I), nämlich 12,5 für (III) und 12 für (I). Dieselben Versuche wurden mit dem Extrastromfänger ausgeführt; die Resultate sind in beifolgender Tabelle verzeichnet:

Tiefe des Eintauchens	(I) (S) allein	(II) 2 Dräthe	(III) Stab (F)
0	10,7	11,5	8,9
2	13,2	13,3	10,9
3,5	14,3	14,3	9,9
4	17	17	Ruhe

Die Schwingungsbreite ist für (III) am grössten, wenn der Stift beiläufig auf zwei Theile eintaucht. Taucht derselbe jedoch auf vier Theile ein, so kann man den Hammer nicht mehr in Gang bringen. Es ist nämlich der Widerstand für den Schliessungsextrastrom 3,6 Ohm (= Widerstand des gan-

zen Stromkreises), während derselbe für den Oeffnungsextrastrom nur 1,56 Ohm beträgt (= die kurzgeschlossene Electromagnetspule). Der Oeffnungsextrastrom dauert daher viel länger als der Schliessungsextrastrom. und der erstere ist nur zum Theil abgelaufen, wenn der Hauptstrom wieder beginnt. Die Veränderungen der Stromstärke sind dann zu gering, um den Hammer in Bewegung zu erhalten.

Da es etwas schwer ist, den Extrastromfänger jedesmal genau zu stellen, so führte ich noch Versuche aus, bei welchen derselbe durch einen Nebenschluss von 5 Ohm ersetzt war. Zuerst bestimmte ich die Schwingungsbreite ohne Nebenschluss; dieselbe war:

Tiefe des Eintauchens	ohne (S)	mit (S)	Stab (F) in (S)
0	6,2	8,3	7,6
2	9,9	12,3	11,2
4	13,7	16,8	15,5

Weiter mit Nebenschluss:

Tiefe des Eintauchens	ohne (S)	mit (S)	Stab (F) in (S)
0	5,8	9,3	8
2	9	12,4	11,3
4	12,6	17,3	15,5

Man sieht, dass der Nebenschluss von 5 Ohm nicht in allen Fällen die Amplitude vergrössert, sondern nur in einigen.

Befindet sich kein Eisen in der Spule (S), so ist für eine Eintauchung von vier Theilen die Schwingungsbreite = 17,3; gibt man nach und nach immer mehr Eisen in die Spirale, so nimmt die Schwingungsbreite bis auf 11 Theile ab; *wird noch etwas mehr Eisen eingeführt, so kommt der Hammer zur Ruhe;* kleinere Schwingungsbreiten als 11 sind nicht erreichbar. Der Grund ist ähnlich wie früher; der Oeffnungsstrom dauert zu lange.

Ohne Nebenschluss kommt der Oeffnungsextrastrom gar nicht zur Entwickelung, und man kann die Höhlung der Spirale (S) ganz mit Eisenstäben ausfüllen, ohne dass die Bewegung des Hammers aufhören würde; jedoch wird die Amplitude kleiner.

Bei dem gewöhnlichen electrischen Läutewerk kann man

die Dauer der Stromschliessung dadurch verlängern, dass man die Contactschraube *a* etwas anzieht, besonders wenn die Contactfeder *b* gegen die Ankerfeder schwach ist. Bei dem Hammer mit Selbstausschluss wird die Schliessungsdauer vergrössert, wenn man den Stift etwas über die Quecksilberoberfläche hebt (oder die Contactschraube etwas zurückzieht). Auch hier kann die Amplitude beträchtlich anwachsen; in einem Falle stieg die Schwingungsbreite von 10,5 (normale Stellung) bis auf 17,3.

Bei dem electrischen Läutewerk wird verlangt, dass es von selbst angeht, sobald man den Strom schliesst; deshalb kann man die Schraube *a* nur bis zu einem gewissen Grade anziehen. Die electrische Stimmgabel und andere Unterbrecher werden gewöhnlich durch einen Anstoss in Bewegung versetzt, und kann man, wenn nöthig, die Tiefe des Eintauchens ziemlich gross nehmen.

Einfluss des Widerstandes. Nach der alten Theorie des Wagner'schen Hammers wäre der Widerstand des Stromkreises gleichgültig, wenn nur die Stromstärke unverändert bleibt. Nachdem die Zeitconstante τ und somit auch die Electricitätsmenge der Extraströme dem Widerstande verkehrt proportional ist, muss der Widerstand von Einfluss sein.

Die Versuche wurden so ausgeführt, dass man sowohl die electromotorische Kraft der Batterie, als den Widerstand des Hauptstromkreises ver-n fachte. Bei Versuchen mit dem Extrastromfänger wurde zugleich der Widerstand des in sich geschlossenen Stromkreises für den Oeffnungsextrastrom ver-n-facht. Um immer dieselbe Stromstärke bei ruhendem Hammer zu erhalten, wurde ein Rheochord und eine Tangentenbussole (nach Weber) eingeschaltet. Die Schwingungsbreite war bei Verwendung des Electromagneten (A):

	Ohne Extrastromfänger	Mit Extrastromfänger f
Für 1 Daniell	13,5	22,5
„ 2 „	14,4	25,3
„ 3 „	13,8	22,5

Man sieht, dass die Zeitconstante des Electromagneten (A) für ein Daniellelement zu gross ist (was auch mit früheren Versuchen stimmt), indem die Amplitude bei 2 Daniell grösser

ist. Besser würde man den Einfluss des Widerstandes sehen, könnte man die electromotorische Kraft E nach und nach verändern (etwa durch Verwendung von Thermoelementen); hier ändert sich E sprungweise immer um 1,1 Volt.

Weitere Versuche wurden mit dem Electromagneten (B) und der Spirale (S) (Widerstand = 1,05 Ohm) angestellt. Die Schwingungsbreite war ohne Extrastromfänger:

	(S) allein	Stab (F) in (S)
1 Daniell	10,7	8,7
2 „	Ruhe	9,9
3 „	Ruhe	9,5

Bei zwei oder drei Daniellelementen will der Hammer nicht schwingen; verstärkt man jedoch die Selbstinduction durch Einführen des Eisenstabes (F) in die Spirale (S), so schwingt der Hammer ganz gut; die Amplitude ist am grössten bei 2 Daniell. Ausserdem werden noch Versuche mit dem Extrastromfänger ausgeführt; um den Einfluss eines kleinen Zuwachses von L auf die Amplitude zu sehen, wurden zwei Eisendrähte (D) in die Spirale (S) eingeschoben. Die Schwingungsbreite war:

	(S) allein	2 Drähte	Stab (F)
1 Daniell	14,6	14	Ruhe
2 „	11,4	12,7	11
3 „	9,2	10,3	11,2

Steckt man den Eisenstab in die Spirale, so ist für 1 Daniell τ zu gross, und der Hammer geht nicht. Nimmt man 2 Daniell, so sinkt τ auf die Hälfte, und der Hammer kommt in Bewegung.

Nebst dem führte ich noch Versuche aus mit dem Electromagneten (B) allein, ohne die Spirale (S). Die früher beschriebenen Spulenkerne *ab* (Fig 8) wurden abgeschraubt, und dafür massive Eisenkerne eingesetzt; man hatte dann einen Electromagneten gewöhnlicher Art. Die Schwingungsbreite war:

	Ohne Extr. f	Mit Extr. f
1 Daniell	11,5	22,5
2 „	9,8	18,7
3 „	8,8	14,2

Für 1 Daniell wurde, da der Strom zu stark war, ein Widerstand von 2,2 Ohm eingeschaltet. Man sieht, dass

die Amplitude um so kleiner ist, je mehr man Elemente nimmt.

Zum Schlusse bemerke ich noch, dass ich die Amplitude durch Einschaltung eines Condensators von 0,1 bis 1 Mikrofarad zu vergrössern strebte, jedoch ohne Erfolg, trotzdem ich mehrere Schaltungsweisen versuchte; ich habe jedoch den Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Folgerungen aus der Theorie des Wagner'schen Hammers. Wie früher an einem Beispiele gezeigt wurde, ist die zur Erhaltung der Schwingungen nöthige Energie sehr gering; es geräth daher ein Unterbrecher noch immer ziemlich leicht in Schwingungen, wenn derselbe sehr ungünstig construirt ist. Dieses scheint bei den gewöhnlichen electrischen Läutewerken oft der Fall zu sein; man trifft gewöhnlich kleine Electromagnete mit grossem Widerstande an, deren Zeitconstante für die betreffende Schwingungsdauer viel zu klein ist, als um eine kräftige Wirkung zu erzielen. Bei den Zimmerläutewerken werden gewöhnlich ein oder zwei Leclanché-Elemente verwendet; es dürfte sich empfehlen, ihren Widerstand recht klein zu nehmen. So hatte ein solches Element von Berliner in Hannover nur einen Widerstand von 0,1 bis 0,2 Ohm (gemessen mit der Telephonbrücke). Es geht dann nur ein kleiner Theil der Energie im Element in Form von Wärme verloren, und auch die Zeitconstante des Stromkreises wird dadurch vergrössert. Auch der Widerstand des Electromagneten soll nicht zu gross sein; wenn auch in der Praxis die Regel, den Widerstand des Electomagneten gleich dem Batteriewiderstand zu machen, fast nie zutrifft [1]), so ist doch ein grosser Widerstand für das sichere Ansprechen und die kräftige Wirkung der Glocke sehr ungünstig. Es wird zwar bei kleinem Widerstand des Electromagneten das Element etwas früher erschöpft, aber bei Glocken, die nur wenig gebraucht werden, kommt die Erschöpfung des Elementes durch den Strom gegenüber der

1) Siehe darüber Jüllig, Zeitschr. f. Electrotechnik. Wien 1887. p. 167 und Handl, ebendas. p. 346; ferner Uppenborn, Electrotechn. Zeitschr. Berlin 1891. p. 158. Der Gegenstand wurde schon früher von Auerbach, Weinhold und Niaudet untersucht.



Erschöpfung durch rein locale Wirkungen kaum in Betracht. Ob auch die Construction durch Anbringung eines Nebenschlusses, oder eines Extrastromfängers (bei sehr kräftigen Glocken)[1]), oder durch Verwendung von geschlossenen Secundärspulen zu verbessern wäre, darüber will ich nicht entscheiden; ohnehin ist die Wirkung des Läutewerkes für gewöhnliche Zwecke auch bei schlechter Construction noch immer genügend.

Oft ist es jedoch wünschenswerth (z. B. für akustische Zwecke), dass ein Stromunterbrecher möglichst kräftig schwinge; dann kann man die früher erwähnten Mittel mit Vortheil verwenden; besonders muss aber die Zeitconstante τ gebührend berücksichtigt werden. Um sich zu überzeugen, ob τ für die betreffende Schwingungszahl zu gross oder zu klein sei, bestimme man zuerst die Amplitude und Stromstärke[2]) I für die verwendeten Elemente, z. B. zwei Daniell ($E = 2{,}2$ Volt). Dann ersetze man ein Daniell durch ein Bunsenelement ($E' = 2{,}9$ Volt für beide Elemente) und mache die Stromstärke durch Vermehrung des Widerstandes wieder $= I$. Ist jetzt die Amplitude grösser, so war τ früher zu gross. In diesem Falle kann man leicht durch Vermehrung der electromotorischen Kraft und des Widerstandes noch helfen, falls man es nicht vorzieht, den Electromagneten umzuconstruiren. Hatte τ den richtigen Werth, so wird die Amplitude bei Verkleinerung von τ im Verhältnisse von $E : E' = 2{,}2 : 2{,}9$ nur unmerklich abnehmen, indem sich jede Grösse in der Nähe des Maximums wenig ändert. Man kann jedoch, um sich sicher über τ zu orientiren, eine Spirale aus dickem Draht mit kleinem Widerstand r einschalten, dafür aber aus dem Stromkreis einen gleichen Widerstand r ent-

---

1) Bei Verwendung eines Extrastromfängers müsste man in dessen Stromkreis einen passenden Widerstand einschalten, indem sonst die Glocke bei Stromschliessung kaum von selbst ansprechen würde. Uebrigens würde man dieselbe Wirkung erzielen, falls man die Glocke auf Selbstausschluss schaltet; nur ist dann das Element jedesmal während einer halben Schwingungsdauer kurz geschlossen.

2) Mit einem fast inductionsfreien Galvanometer; für stärkere Ströme mit der Tangentenbussole, für schwächere durch ein empfindlicheres Galvanometer mit Nebenschluss.

fernen; letzteres kann man, wenn es nicht anders angeht, dadurch erreichen, dass man den Widerstand der Batterie verkleinert, indem man z. B. statt je einem Element zwei in Parallelschaltung verwendet. Wächst die Amplitude bei Einschaltung der Spirale, so war τ zu klein; im Gegenfalle zu gross. Die Wirkung der Spirale kann durch Einschieben von Eisendrähten verstärkt werden.

Dass man bei jedem Electromagneten zur Erzielung einer kräftigen Anziehung neben der Zeitconstante auch die Ampèrewindungszahl zu beachten hat, ist selbstverständlich.[1])

Agram, 28. Mai 1891.

---

1) Kurz vor Beendigung dieser Mittheilung erhielt ich von einer Arbeit Heerwagen's Kenntniss, und zwar aus den Beibl. **15.** p. 185. 1891 „Studien über die Schwingungsgesetze der Stimmgabel und über die electromagnetische Anregung". Da mir jedoch das Original der Arbeit (in den Schriften der Naturf. Ges. zu Dorpat, 1890) nicht zugänglich ist, so weiss ich nicht, ob dieselbe mit der meinigen Berührungspunkte bietet.

XI. *Die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene einiger Säuren und Salzlösungen; von R. Wachsmuth.*

Im Folgenden erlaube ich mir die Resultate einiger Versuche über die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in den Säuren H_2SO_4, HCl, HNO_3, $CH_3.CO.OH$, und den entsprechenden Salzen von Mangan, Cobalt und Nickel, sowie in Nickelkohlenoxyd $Ni(CO)_4$ mitzutheilen.

Die Salze waren von Hrn. Trommsdorff in Erfurt geliefert. Von ihnen wurden angenähert moleculare Lösungen in Wasser hergestellt, deren genaue Analysen ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Wislicenus verdanke. Zu meinen Messungen bediente ich mich eines grossen aufrecht stehenden Hufeisenmagneten, dessen beide Schenkel mit je zwei 20 cm hohen Drahtrollen von je vier parallel geschalteten Windungsreihen versehen waren; die vier Rollen selbst waren hintereinander verbunden. Die Pole des Magneten schnitten mit der Oberfläche eines horizontalen Brettes ab. Zwei auf den Polenden parallelepipedisch aufschleifende, 4,8 cm hohe, 11,1 cm breite und 20,85 cm lange Halbanker, die in ihrer Längsrichtung eine cylindrische, 22 mm weite Durchbohrung besassen, waren so befestigt, dass ihre einander zugewendeten, sich verjüngenden Enden 42 mm voneinander abstanden.

Die beiden Hälften eines Lippich'schen Halbschattenpolarimeters, die in das Brett so weit eingelassen waren, dass ihre optischen Axen und die Axe der Durchbohrungen eine gerade Linie bildeten, schlossen sich den Halbankern an. Der ganze Apparat hatte so eine Länge von 100 cm.

Auf dem Analysator war ein Ring mit einem kleinen Spiegel festgeklemmt, um die Einstellungen durch ein Fernrohr an einer verticalen Scala ablesen zu können. Der Abstand des Spiegels von der Scala betrug 1650 mm.

Alle Flüssigkeiten wurden in das Magnetfeld in derselben kleinen, in ihrem weiteren Theile 2 cm hohen Flasche gebracht, deren gegenüberliegende Flächen durchbohrt und

durch parallele, leicht gefettete und durch dicke Kautschukringe angedrückte Planglasplatten geschlossen waren.

Das Ganze wurde durch eine zweitheilige Messingfassung mit drei Schrauben zusammengehalten. Die obere Oeffnung, durch welche die Flüssigkeiten eingefüllt wurden, war durch einen Kautschukstopfen mit Capillarrohr verschlossen. Der locale Druck der drei Schrauben wurde durch die Kautschukringe so vertheilt, dass eine auf unregelmässiger Spannung beruhende Polarisation möglichst vermieden war.

Dies Fläschchen stand im Magnetfeld auf drei Schrauben und schlug an drei weitere Schrauben seitlich an, sodass es seine einmal genau senkrecht zur optischen Axe justirte Lage dauernd beibehielt.

Als Lichtquelle benutzte ich die gelbe Natriumflamme, der ich bei der theilweise starken Färbung der Flüssigkeiten und dem langen Weg grosse Intensität verleihen musste, jedoch ohne dass der Beobachtungsraum erhellt wurde. Ich bediente mich mit Vortheil eines auf einem viertheiligen Terquembrenner aufgesetzten Cylinders von Eisenblech mit fünf Oeffnungen, durch die ich Platindrähte mit grossen Na-Perlen eingeführt hatte, welche sich jederzeit leicht ersetzen liessen. Die Oeffnungen liessen kein Licht hindurch. Durch ein überstehendes Dach und einen doppelten Boden war der Cylinder, ohne Licht durchzulassen, ventilirt.

Der Lichtstrahl trat durch die kreisrunde Oeffnung eines Schiebers an einer Seite des Cylinders aus, welche immer vor die intensivste Stelle der Flamme gebracht wurde.

Die Einstellungen des Analysators geschahen bei vollständiger Dunkelheit, und nur zu den Ablesungen wurde durch eine geeignete Vorrichtung die Scala beleuchtet. Doch blieb das Auge auch hier vor directen Lichtstrahlen geschützt.

Auf diese Weise habe ich mit meiner Methode einen ziemlich hohen Grad von Genauigkeit erzielt.

Ich fand als mittleren Fehler bei zehn Einstellungen ohne jedes lichtschwächende Medium 5,4″, mit leerer Flasche 12,5″ bis 13″. Aus 20 Einstellungen mit H_2O ergab er sich zu 8,8″ und mit $CoSO_4$ (das der dunkelsten Lösungsgruppe angehört) zu 18,8″.

Dieser Grad der Genauigkeit wurde aber einigermaassen verringert, sobald der Electromagnet in Thätigkeit trat, infolge der Schwankungen des Stromes der zur Erregung benutzten Dynamomaschine. Dieselbe lieferte bei dem Gesammtwiderstand von ca. 2 bis $2^1/_2$ Ohm eine Stromintensität von ca. 30—25 Ampère und ein Magnetfeld von ca. 4700—4000 C.-G.-S.-Einheiten, wie ich aus Messungen der Drehung für CS_2 bestimmte. Dabei schwankte aber der Strom häufig so sehr, dass sich für CS_2 keine ganz sichere Einstellung machen liess. Dieser Uebelstand fortwährender kleiner Schwankungen fiel aber bei den untersuchten Lösungen nicht ins Gewicht, da sie alle nur etwa ein Drittel so stark drehen, wie CS_2. Doch controllirte ich, um die langsameren, aber viel grösseren Schwankungen nach Möglichkeit zu eliminiren, während der ganzen Beobachtungen die Stromstärke durch Messung der Drehung von CS_2 in einem annähernd gleichen Fläschchen, wie das oben beschriebene; nur war es nicht auseinanderzunehmen und durch einen Kork mit eingelassenem Thermometer verschlossen.

Ein Stromschalter mit sechs Verbindungen gestattete entweder den Maschinenstrom in der einen oder anderen Richtung durch den Electromagnet zu schicken, oder ihn (während der zur Fernrohrablesung nöthigen Zeit) durch einen entsprechenden Widerstand zu leiten, um die Erwärmung der Drahtrollen möglichst zu verlangsamen.

Ich machte bei jedesmal wechselnder Stromrichtung sechs Einstellungen mit CS_2, dann zehn mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und hierauf wieder sechs mit CS_2. In dieser Weise stellte ich mit Pausen, während deren der Magnet sich wieder abkühlte, je fünf Beobachtungssätze her und berechnete aus ihnen einen Mittelwerth, der also auf je 50 Messungen für die Lösungen und 60 vergleichenden Messungen für die Feldstärke beruht.

Um auch die Drehung von CS_2 mit den Lösungsdrehungen direct vergleichen zu können, maass ich die Drehung in denselben in der Lösungsflasche.

Die Resultate sind in folgender Tabelle verzeichnet. Die Columne σ enthält das specifische Gewicht der Lösung, G das Gewicht des wasserfreien Salzes in 100 ccm, M das

Moleculargewicht derselben, Sc. die beobachtete Scalenablenkung, Sec. dieselbe auf Secunden umgerechnet, D_{CS_2} die magnetische Drehung, reducirt auf die des Schwefelkohlenstoffes gleich 24300, D_{H_2O} dieselbe, reducirt auf die des Wassers gleich Eins. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Drehung der Stromstärke proportional ist.

	σ	G	M	Schwefelkohlenstoff		Lösungen		D_{CS_2}	D_{H_2O}
				Sc.	Sec.	Sc.	Sec.		
$CoSO_4$ . . .	1,1378	13,890	154,6	407,0	24944	143,4	8938	8997,3	0,99931
$CoCl_2$	1,1250	14,603	129,6	416,6	25506	161,3	10052	9895,9	1,09912
$Co(NO_3)_2$ . .	1,1321	16,471	182,6	404,7	24804	137,2	8556	8661,6	0,96203
$Co(C_2H_3O_2)_2$	1,0886	13,670	176,6	409,8	25108	146,9	9157	9157,9	1,01715
$NiSO_4$	1,1454	14,226	154,8	402,1	24654	152,2	9485	9660,8	1,07300
$NiCl_2$	1,1058	10,748	129,8	415,6	25445	170,4	10612	10472,3	1,16314
$Ni(NO_3)_2$ . .	1,1285	15,616	182,8	412,7	25279	151,9	9466	9403,5	1,04443
$Ni(C_2H_3O_2)_2$	1,0633	9,700	176,8	411,0	25178	151,9	9470	9445,0	1,04904
$MnSO_4$ . . .	1,1607	17,136	151	413,0	25295	149,7	9333	9265,0	1,02904
$MnCl_2$	1,1107	13,552	126	401,2	24599	158,0	9848	10053,0	1,11657
$Mn(NO_3)_2$ . .	1,1135	15,120	179	402,1	24654	140,6	8764	8926,8	0,99148
$Mn(C_2H_3O_2)_2$	1,0864	14,528	173	406,8	24932	146,8	9153	9218,9	1,02393
H_2SO_4 . . .	1,8282	158,270	98	405,6	24860	123,6	7712	7790,2	0,86524
HCl	1,1247	27,192	36,5	419,0	25648	200,2	12452	12191,6	1,35410
HNO_3	1,1898	35,784	63	406,4	24908	133,0	8294	8361,9	0,92874
$C_2H_4O_2$ . . .	1,0602	99,360	60	411,5	25208	124,2	7751	7721,6	0,85762
CS_2	—	—	—	409,9	25114	396,2	24303	24300,0	2,6989
H_2O	1,00	0	18	403,4	24727	142,2	8866	9003,5	1
$Ni(CO)_4$ . . .	1,31	—	168,8	418,8	25637	655,7	39012	38211,3	4,2441

Sehr beachtenswerth ist die sehr starke Drehung des Nickelkohlenoxyds, welche, in demselben Sinne wie die des Schwefelkohlenstoffs, die letztere um etwa die Hälfte übertrifft.

Hat die Lösung das specifische Gewicht σ und sind in 100 ccm Lösung G g Salz, also in 1 ccm $G/100$ g Salz und $\sigma - G/100$ g Wasser enthalten, so setzt sich die Drehung φ der Lösung in folgender Weise aus den specifischen Drehungen φ_w des Wassers und φ_s des wasserfreien Salzes zusammen:

$$\varphi = \varphi_s \frac{G}{100} + \varphi_w \left(\sigma - \frac{G}{100}\right),$$

woraus folgt die specifische Drehung des Salzes:

$$\varphi_s = \left[\varphi - \varphi_w \frac{100\,\sigma - G}{100}\right] \frac{100}{G},$$

und wenn man $q_w = 1$ setzt, wie ich das nach Vorgang von **Perkin** und **Jahn** gethan habe:

$$q_{s_1} = \frac{100(\varphi - \sigma) + G}{G}.$$

Multiplicirt man diese specifische Drehung mit dem Moleculargewicht, so erhält man die moleculare Drehung.

Die so berechneten Werthe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, wobei für die molecularen Drehungen von Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure gleich die doppelten Werthe hingesetzt sind, da nur diese Vergleiche zu ziehen erlauben:

Substanz	Spec. Drehung	Mol. Drehung
H_2O	1	1
$CoSO_4$	0,0029	0,0247
$CoCl_2$	0,8224	5,9215
$Co(NO_3)_2$	−0,0328	−0,3326
$Co(C_2H_3O_2)_2$	0,4770	4,6795
$NiSO_4$	0,4913	4,2256
$NiCl_2$	1,5333	11,0569
$Ni(NO_3)_2$	0,4617	4,6889
$Ni(C_2H_3O_2)_2$	0,8526	8,3742

Substanz	Spec. Drehung	Mol. Drehung
$MnSO_4$	0,2317	1,9435
$MnCl_2$	1,0434	7,3037
$Mn(NO_3)_2$	0,1931	1,9205
$Mn(C_2H_3O_2)_2$	0,5699	5,4777
H_2SO_4	0,3915	2,1317
HCl	1,8436	7,4766
HNO_3	0,2702	1,8916
$C_2H_4O_2$	0,7961	5,3073

Aus den Werthen der molecularen Drehung scheinen sich gewisse Beziehungen zu ergeben.

Nach Hrn. **Jahn**[1]) sind nämlich die Differenzen der molecularen Drehungen der einzelnen Salze mit gleichem electropositiven, aber verschieden electronegativen Bestandtheilen angenähert constant. Dem nähern sich, wenn auch nur bis zu einem gewissen Grade, auch meine Resultate.

Es ergeben sich nämlich als Differenzen:

$Cl - \frac{1}{2}SO_4$.

$\frac{1}{2}CoCl_2 - \frac{1}{2}CoSO_4 = 2,948$
$\frac{1}{2}NiCl_2 - \frac{1}{2}NiSO_4 = 3,415$
$\frac{1}{2}MnCl_2 - \frac{1}{2}MnSO_4 = 2,680$
$HCl - \frac{1}{2}H_2SO_4 = 2,672$
Mittel: 2,929

$Cl - NO_3$.

$\frac{1}{2}CoCl_2 - \frac{1}{2}Co(NO_3)_2 = 3,126$
$\frac{1}{2}NiCl_2 - \frac{1}{2}Ni(NO_3)_2 = 3,184$
$\frac{1}{2}MnCl_2 - \frac{1}{2}Mn(NO_3)_2 = 2,692$
$HCl - HNO_3 = 2,792$
Mittel: 2,948

$Cl - C_2H_4O_2$.

$\frac{1}{2}CoCl_2 - \frac{1}{2}Co(C_2H_3O_2)_2 = 0,629$
$\frac{1}{2}NiCl_2 - \frac{1}{2}Ni(C_2H_3O_2)_2 = 1,341$
$\frac{1}{2}MnCl_2 - \frac{1}{2}Mn(C_2H_3O_2)_2 = 0,913$
$HCl - C_2H_4O_2 = 1,085$ Mittel: 0,992

1) **Jahn**, Ber. der Berl. Acad. **14.** 1891; Wied. Ann. **43.** p. 294. 1891.

$C_2H_4O_2 - \frac{1}{2}SO_4$.

$\frac{1}{2}Co(C_2H_3O_2)_2$	$-\frac{1}{2}CoSO_4$	= 2,327
$\frac{1}{2}Ni(C_2H_3O_2)_2$	$-\frac{1}{2}NiSO_4$	= 2,074
$\frac{1}{2}Mn(C_2H_3O_2)_2$	$-\frac{1}{2}MnSO_4$	= 1,767
$C_2H_4O_2$	$-\frac{1}{2}H_2SO_4$	= 1,987
	Mittel:	2,077

$C_2H_4O_2 - NO_3$.

$\frac{1}{2}Co(C_2H_3O_2)_2$	$-\frac{1}{2}Co(NO_3)_2$	= 2,505
$\frac{1}{2}Ni(C_2H_3O_2)_2$	$-\frac{1}{2}Ni(NO_3)_2$	= 1,842
$\frac{1}{2}Mn(C_2H_3O_2)_2$	$-\frac{1}{2}Mn(NO_3)_2$	= 1,779
$C_2H_4O_2$	$-HNO_3$	= 1,707
	Mittel:	1,958

$\frac{1}{2}SO_4 - NO_3$.

$\frac{1}{2}CoSO_4$	$-\frac{1}{2}Co(NO_3)_2$	= 0,178
$\frac{1}{2}NiSO_4$	$-\frac{1}{2}Ni(NO_3)_2$	= -0,231
$\frac{1}{2}MnSO_4$	$-\frac{1}{2}Mn(NO_3)_2$	= 0,011
$\frac{1}{2}H_2SO_4$	$-HNO_3$	= 0,120
	Mittel:	0,019

Dass wir es hier mit einer additiven Eigenschaft der Salze zu thun haben, ist wohl nicht zu leugnen. Doch möchte ich dem gegenüber auch die stark constitutive Beeinflussung hervorheben, die sich in den Abweichungen vom Mittelwerth ausspricht. Ein Unterschied von 0,1 würde sonst bereits einen Fehler der ursprünglichen Beobachtung von + und − $^1/_4$ Min. für die beiden Posten der Differenz, d. h. zusammen $^1/_2$ Min. voraussetzen. Und es sind Abweichungen bis zu 0,55 vorhanden.

Noch grössere Abweichungen treten in den Differenzen der molecularen Drehungen der Salze mit gleichen electronegativen Bestandtheilen auf. Folgende sind die Werthe für Co—2H, Ni—2H und Mn—2H:

Co − 2H.

$CoSO_4$	$-H_2SO_4$	= − 2,107
$CoCl_2$	$-2HCl$	= − 1,555
$Co(NO_3)_2$	$-2(HNO_3)$	= − 2,224
$Co(C_2H_3O_2)$	$-2(C_2H_4O_2)$	= − 0,628
		− 1,628

Ni − 2H.

$NiSO_4$	$-H_2SO_4$	= + 2,094
$NiCl_2$	$-2HCl$	= + 3,580
$Ni(NO_3)_2$	$-2HNO_3$	= + 2,797
$Ni(C_2H_3O_2)$	$-2C_2H_4O_2$	= + 3,067
		+ 2,884

Mn − 2H.

$MnSO_4$	$-H_2SO_4$	= − 0,188
$MnCl_2$	$-2HCl$	= − 0,173
$Mn(NO_3)_2$	$-2(HNO_3)$	= + 0,029
$Mn(C_2H_3O_2)$	$-2(C_2H_4O_2)$	= + 0,170
	Mittel:	− 0,040

Es läge nahe, Beziehungen zwischen diesen letzteren Werthen und den Atommagnetismen für Co, Ni und Mn aufzusuchen, doch ist nicht einmal in der Reihenfolge, die hier Ni, Mn, Co, beim Atommagnetismus aber Mn, Co, Ni ist, eine Uebereinstimmung zu erkennen.

Leipzig, Physik. Inst., Mitte Juli 1891.

XII. *Erwiderung auf eine Bemerkung des Hrn. H. Ebert; von Svante Arrhenius.*

In einem jüngst erschienenen Aufsatze[1]) macht Hr. H. Ebert einen Einwand gegen eine von mir benutzte Methode geltend. Er sagt: „Hr. S. Arrhenius nimmt an, dass die Lichtstärke von zwei Flammen, welche verschiedene Mengen desselben Salzes enthalten, sich wie die Quadratwurzeln aus den pro Zeiteinheit verbrauchten Salzmengen verhalten[2]), *und legt diese Annahme seinen Schlüssen über die Leitfähigkeit der Salze in Flammen zu Grunde.*[3]) Er beruft sich dabei ausser auf eigene Beobachtungen auf Zahlen, die von Hrn. Gouy gefunden worden sind.“ Hr. Ebert macht weiter darauf aufmerksam, dass einige Zahlen von Hrn. Gouy und besonders diejenigen für Calcium, Strontium und Barium von der genannten Annahme erheblich differiren. „Die Abweichungen steigen hier bis 33 Proc.; man darf demnach wohl kaum das Wurzelgesetz als durch diese Beobachtungen bestätigt ansehen.“

Aus diesen Aeusserungen könnte ein Leser, welcher auf diesem Gebiete nicht allzu bewandert ist, die Folgerung ziehen, dass meine Schlüsse über die Leitfähigkeit der Salze in Flammen ungenügend begründet wären. Um dieser Möglichkeit vorzubeugen, erlaube ich mir folgende Bemerkungen zu machen.

Hrn. Ebert's angeführte Aeusserung ist insofern unrichtig, als meine Schlüsse nicht auf der Gültigkeit der oben erwähnten Annahme für alle möglichen Salze, sondern nur für Natriumsalze begründet sind, wie wohl aus der diesbezüglichen Stelle in meiner Untersuchung hervorgeht. Hrn. Ebert's Bemerkung über die grosse Abweichung der Ca-, Sr- und Ba-haltigen Flammen können wir also unberück-

---

1) H. Ebert, Wied. Ann. 43. p. 797. 1891.

2) S. Arrhenius, Wied. Ann. 42. p. 23. 1891.

3) Die Cursivirung ist von mir.

sichtigt lassen. Nun meint Hr. Ebert, dass nach der Gouy'schen Arbeit das Wurzelgesetz auch für Na-haltige Flammen nicht streng gültig ist. Hr. Gouy sagt aber selbst[1]): „Wir haben gesehen, dass für Flammen von derselben Temperatur, welche eine nicht allzu kleine Menge von Natrium (quantité notable de sodium) enthalten, die Lichtstärke der Spectrallinien beinahe $\sqrt{q}$ proportional ist.“ (q ist die Menge von leuchtendem Dampf). An einer Stelle hat er freilich eine Messung angeführt, bei welcher die Helligkeit der Flamme nicht der Quadratwurzel aus der Menge von Salz in der zum Brenner gehenden Leuchtgasluftmischung genau proportional war (obgleich die Menge nicht allzu klein war). Die Abweichung ist nicht gross, sie fällt aber, wie Hr. Gouy ausdrücklich bemerkt, ausserhalb der Versuchsfehler. „Man muss hieraus den Schluss ziehen“, sagt Hr. Gouy[2]), „dass die Menge von farbigem Dampf in der Flamme nicht der Menge von der mit der Leuchtgasluftmischung mitgeführten Salzmenge proportional ist.“ Diese Aeusserungen von Hrn. Gouy mögen seine Stellung zum Quadratwurzelgesetz (für Natriumflammen) charakterisiren.

Da meine Versuche unter etwas anderen Umständen als die Gouy'schen ausgeführt wurden, habe ich mich direct überzeugt, dass die Lichtstärke, während der Gehalt der zerstäubten Na-Salzlösung und damit die in die Flamme eingeführte Menge von Salzdampf wie $^1/_{16}$ zu 1 sich änderte, gleichzeitig im Verhältniss 1 : 4 zunahm. Ich glaube wohl unter diesen Umständen berechtigt gewesen zu sein, in der Nähe dieses Gebietes ($1-n$ Lösung) das Wurzelgesetz als Interpolationsformel (während der Na-Salzgehalt wie 1:2 variirte) zu benutzen.

Upsala, August 1891.

---

1) Gouy, Ann. de chim. et de phys. (5) **18.** p. 81. 1879.
2) Gouy, l. c. p. 93.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1891. ANNALEN № 11.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XLIV.

I. *Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie;*

von Max Planck.

Vierte Abhandlung.

Gesetze des electrochemischen Gleichgewichts.

Einleitung.

Wenn der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie allgemeine Gültigkeit besitzt, wenn es also unter allen verschiedenartigen in der Natur wirksamen Kräften keine einzige gibt, durch deren Benutzung sich Wärme ohne Compensation aus einem kälteren in einen wärmeren Körper schaffen lässt, so muss sich die Bedeutung des Princips der Vermehrung der Entropie auf sämmtliche Naturkräfte erstrecken, und es ist zu erwarten, dass man daraus, wie bei thermischen und chemischen, ebenso auch bei electrischen und anderen Vorgängen auf die Grundbedingungen für das Gleichgewicht und für die Richtung einer von selbst eintretenden Veränderung schliessen kann. Diese Folgerung habe ich in der vorliegenden Abhandlung für electrochemische Vorgänge geprüft und sie in allen Punkten, wo die Erfahrung eine bestimmte Entscheidung zulässt, bestätigt gefunden. Daraus wird dann bis auf weiteres zu schliessen sein, dass auch in den übrigen Punkten dieselbe Theorie sich bewähren wird.[1])

1) C. Neumann, Ber. d. k. Sächs. Ges. d. Wiss. 2. März 1891, p. 135, hat neuerdings das Princip der Vermehrung der Entropie als sehr bedenklich bezeichnet. Es ist mir aber trotz sorgfältiger Bemühung einstweilen nicht gelungen, in seinen scharfsinnigen Ausführungen auch nur Einen Punkt ausfindig zu machen, der einen Widerspruch mit diesem Princip aufweist. Vermuthlich gründet sich also das Bedenken auf die

Wenn daher im Folgenden auch in vieler Beziehung Bekanntes berührt wird, so scheint es mir doch von allgemeinerem Interesse zu sein, die verschiedenen Arten des electrochemischen Gleichgewichts, wie sie bei der Berührung heterogener Leiter (Metalle, Electrolyte) auftreten können, unter dem angegebenen neuen Gesichtspunkt systematisch zusammenzustellen. Am fruchtbarsten gestalten sich die Resultate für verdünnte Lösungen, da deren Entropie durch die thermodynamischen Untersuchungen bereits bekannt ist. Sie führen einestheils zu einer neuen, von den üblichen Anschauungen unabhängigen Bestätigung der von W. Nernst aufgestellten Theorie der electromotorischen Wirksamkeit der Ionen in Lösungen und an unpolarisirbaren Electroden, wodurch bekanntlich die von H. v. Helmholtz begründete Theorie der Concentrationsketten noch weiter specialisirt wird, andererntheils zu entsprechenden, aber nicht so weit gehenden Sätzen über polarisirbare Electroden, die sich zum Theil mit den von G. Lippmann, H. v. Helmholtz und E. Warburg aufgestellten Theorien decken und auch im Zusammenhang mit denselben besprochen sind.

§ 1. Allgemeine Definition und Eigenschaften der Entropie.

Die Erfahrung, dass in allen Processen der Natur, wenigstens der anorganischen, sich ein gewisser Fortschritt ausdrückt, sodass eine vollständige Rückkehr der Welt in einen vorher einmal innegehabten Zustand unmöglich ist, hat zu folgendem Satze geführt: es existirt eine Function, abhängig von dem jeweiligen Zustande der Welt, deren Werth durch die in der Natur vor sich gehenden Veränderungen stets vergrössert wird; dies ist das zuerst von Clausius ausgesprochene Princip, das den Ausgangspunkt unserer Untersuchungen bildet. Nennen wir jene Function Entropie, so haben wir damit zugleich die bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse einzig mögliche Definition dieses Begriffes

in dem Princip enthaltene grosse Verallgemeinerung; aber diese erscheint mir gerade als ein entscheidender Vorzug, da sie zunächst eine sehr einfache und präcise Fassung des zweiten Hauptsatzes, und dann eben dadurch eine Reihe von weiteren Folgerungen ermöglicht, die sich an der Erfahrung prüfen lassen.

in seiner allgemeinsten Bedeutung ausgesprochen. Das Wachsthum der Entropie schliesst offenbar jede Rückkehr der Welt in einen ihrer früheren Zustände aus.

Wenn wir auch nicht im Stande sind, den allgemeinen Ausdruck der Entropiefunction anzugeben, so kennen wir doch von ihm schon einige Eigenschaften. Die erste ist, dass die Entropie der Welt durch eine Summe von Functionen dargestellt wird, deren jede sich nur auf einen einzelnen Körper (oder Körpertheil) bezieht. Nennen wir ein solches Glied der Summe die Entropie des betreffenden Körpers, so ist die Entropie der Welt gleich der Summe der Entropieen aller Körper. Wenn wir nun einen Process ins Auge fassen, an dem nur eine beschränkte Anzahl von Körpern betheiligt ist, so dürfen wir das Princip der Vermehrung der Entropie für diese Körper allein aussprechen, da dann der Zustand aller übrigen Körper des Weltalls und somit auch ihre Entropieen als constant betrachtet werden können, ohne den Verlauf des Processes zu alteriren.

Eine zweite Eigenschaft der Entropie eines Körpers ist die, dass ihr Werth weder von seinem Bewegungszustand, noch von solchen Kräften abhängt, welche diesen Bewegungszustand zu ändern streben, also z. B. nicht von der Schwere und nicht von den ponderomotorischen Kräften electrischen oder magnetischen Ursprungs. Denn jeder Process, der nur mechanische Aenderungen umfasst, lässt sich vollständig rückgängig machen und kann infolge dessen nicht mit einer Vermehrung der Entropie verbunden sein, sondern muss deren Werth unberührt lassen. Ein solcher Process bildet übrigens, wie alle reversibeln Processe, immer nur einen idealen Grenzfall, schon deshalb, weil Reibungsvorgänge, die stets mit Entropievermehrung verbunden sind, niemals ganz vermieden werden können. — Dagegen wird die Entropie eines Körpers abhängen von dessen gesammten inneren Zustand: der Temperatur, Dichte, molecularen Zusammensetzung, electrischen Ladung u. s. w.

So lange man sich auf thermische und thermodynamische Veränderungen beschränkt, wird die Entropie durch den bekannten, zuerst von Clausius aufgestellten Differentialausdruck vollständig definirt. Wenn z. B. die Veränderung

darin besteht, dass von einem Körper mit der Temperatur ϑ_1 die unendlich kleine Wärmemenge Q auf einen zweiten Körper mit der Temperatur ϑ_2 übergeht, so nimmt die Entropie des ersten Körpers dadurch ab um Q/ϑ_1, die Entropie des zweiten nimmt aber zu um Q/ϑ_2, sodass die gesammte Entropieänderung beträgt:

$$Q \cdot \left(\frac{1}{\vartheta_2} - \frac{1}{\vartheta_1}\right).$$

Wenn nun $\vartheta_1 > \vartheta_2$, so ist dieser Betrag positiv, die Veränderung kann also in der Natur stattfinden; ist $\vartheta_1 = \vartheta_2$, so ist die Veränderung umkehrbar; ist aber $\vartheta_1 < \vartheta_2$, so ist sie, für sich allein genommen, unmöglich. Um in diesem Falle die Wärme Q aus dem ersten in den zweiten Körper zu schaffen, muss zugleich eine als Compensation dienende andere, mit Entropievermehrung verbundene Veränderung stattfinden, von solcher Beschaffenheit, dass die Aenderung der Gesammtentropie positiv oder wenigstens 0 wird. Dann liefert offenbar der obige Ausdruck das Maass für die mindestens erforderliche Compensation.

Ziehen wir nun aber auch electrische Vorgänge in den Kreis der Betrachtungen, so wird der Ausdruck der Entropie entsprechend zu verallgemeinern sein. Zu der bisherigen thermodynamischen Entropie gesellt sich die electrische Entropie, die dadurch definirt ist, dass bei allen in der Natur stattfindenden Veränderungen die Summe der gesammten thermodynamischen und electrischen Entropieen an Grösse zunimmt. Nehmen wir auch hierfür ein einfaches Beispiel.

Wenn ein schwacher galvanischer Strom, ohne merkliche Joule'sche Wärme, eine Zeit lang durch die auf der Temperatur ϑ befindliche Löthstelle zweier Metalle in solcher Richtung strömt, dass durch ihn eine Peltier'sche Erwärmung Q der Löthstelle bewirkt wird, so wird dadurch — ohne dass man nach der Ursache des Phänomens zu fragen braucht — die thermodynamische Entropie der Metalle an der Löthstelle um Q/ϑ vergrössert. Der Process ist aber umkehrbar, daher ist die Aenderung der Gesammtentropie gleich Null, und daraus folgt, dass gleichzeitig die electrische Entropie um Q/ϑ verkleinert wird. Dies kann nur dadurch bedingt sein, dass eine gewisse Electricitätsmenge aus dem

einen Metall ins andere tritt. Denn dies ist erfahrungsgemäss die einzige electrische Veränderung, welche die besprochene thermische begleitet und begleiten muss; denn sie allein bestimmt das Phänomen vollständig, namentlich kommt es nicht auf den weiteren örtlichen und zeitlichen Verlauf des Stromes an.

Es sollte hier nur an einem einfachen Fall die Existenz der electrischen Entropie nachgewiesen werden; einen speciellen Ausdruck für sie werden wir erst im ferneren Verlaufe unserer Betrachtungen einführen. (Vgl. unten p. 399).

§ 2. Ableitung der Hauptgleichung für den zu betrachtenden Fall.

Wir werden im Folgenden unsere Vorstellungen immer richten auf ein System von electrisch verbundenen Leitern, die einen einfach oder mehrfach zusammenhängenden Raum bilden (offene, einfach geschlossene oder verzweigte galvanische Kette), doch so, dass es keine Stellen gibt, wo sich mehr als 2 Leiter gleichzeitig berühren. Das ganze System befinde sich im mechanischen Gleichgewicht und auf gemeinsamer Temperatur ϑ und sei umgeben von einem Isolator (z. B. Luft) von der gleichen Temperatur. Es möge hier gleich vorgreifend bemerkt werden, dass der electrische Einfluss des Isolators niemals in Betracht kommen wird, da wir die Beschaffenheit der an ihn grenzenden Leiterflächen stets ungeändert lassen werden. Eben deshalb werden wir freilich auch nichts über diese Beschaffenheit erfahren.

Wenn nun mit dem beschriebenen System in der Natur irgend eine Veränderung thermischer, chemischer oder electrischer Art vor sich geht, so ist sie nach unserem Princip jedenfalls so gerichtet, dass die Gesammtentropie (des Leitersystems und des Isolators) vergrössert wird. Dadurch erhalten wir sogleich den Satz, der eine für das Gleichgewicht des Ganzen hinreichende Bedingung ausspricht. Ist nämlich ein bestimmter Zustand des Systems gegeben, von der Beschaffenheit, dass unter allen denkbaren Veränderungen des Zustandes keine einzige existirt, die eine Vermehrung der Gesammtentropie herbeiführen würde, so kann thatsächlich gar keine Veränderung eintreten.

Hierbei müssen natürlich zunächst alle die unendlich verschiedenen unter den gegebenen Verhältnissen möglichen Veränderungen berücksichtigt werden; es wird aber auch gestattet sein, solche Veränderungen ausser Betracht zu lassen, von denen man schon von vornherein aus irgend welchen Gründen weiss, dass sie in der Natur nicht stattfinden, und dies erleichtert jedesmal die Rechnung in hohem Grade.

Es ist indess wohl nicht überflüssig, wiederholt zu betonen, dass in diesem Satze nur eine hinreichende, nicht eine nothwendige Bedingung des Gleichgewichts ausgesprochen ist; d. h. es kann wohl vorkommen, dass in einem System Gleichgewicht stattfindet, ohne dass die Bedingung des absoluten Maximums der Entropie erfüllt ist. Man darf also aus der thatsächlichen Feststellung solcher Gleichgewichtszustände keinen Einwand gegen die Gültigkeit des Entropieprincips herleiten. Die Erscheinungen der Uebersättigung, Unterkühlung, sowie jede unbeständige chemische Verbindung liefern Beispiele[1]) für diesen Fall, vielleicht lassen sich auch gewisse scheinbare Abweichungen von den Gesetzen der Gleichgewichtszustände verdünnter Lösungen, besonders fester, auf diesen Umstand zurückführen.

Zur Erklärung derartiger Erscheinungen reicht das Entropieprincip nicht aus; sie haben alle das gemein, dass sie eine gewisse Verzögerung der Herstellung des absoluten, dem Maximum der Entropie entsprechenden Gleichgewichtszustandes darstellen, sowie etwa in der Mechanik der Uebergang in das stabile Gleichgewicht durch gewisse Einflüsse, z. B. durch Reibung, verzögert oder verhindert werden kann. Wir werden von ihnen im Folgenden ganz absehen können, da sie beim electrochemischen Gleichgewicht wegen der leichten Beweglichkeit der Electricität und der dadurch bedingten schnellen Herstellung des electrischen Gleichgewichts keine Rolle spielen.

Bezeichnen wir also mit S die Gesammtentropie unseres Leitersystems, mit S' die Entropie des umgebenden Isolators,

1) Vgl. auch das merkwürdige Verhalten des gelben Phosphors. E. Riecke, Zeitschr. f. physikal. Chem. **7.** p. 115. 1891; ferner besonders die Arbeiten von Bakhuis Roozeboom, die neueste: Arch. néerl. **24.** p. 233. 1891. Beibl. **15.** p. 299. 1891.



so ist eine hinreichende Bedingung des Gleichgewichts ausgesprochen in der Bedingung:

$$\delta S + \delta S' \leqq O,$$

vorausgesetzt, dass dieselbe gültig ist für jede beliebige unter den gegebenen Verhältnissen mögliche unendlich kleine Veränderung.

Die Entropie S' des umgebenden Mediums kann nur durch Wärmeaufnahme oder -abgabe an das Leitersystem geändert werden; denn Electricität wird von dem Medium überhaupt nicht aufgenommen, und eine Compression oder Ausdehnung, die allenfalls eintreten kann, ändert, da sie mechanisch umkehrbar ist, nichts an dem Werthe der Entropie. Wir haben daher:

$$\delta S' = \frac{Q}{\vartheta},$$

wobei Q die während der Veränderung aus dem Leitersystem in den Isolator übergegangene Wärme bezeichnet.

Berücksichtigen wir nun weiter, dass nur solche Veränderungen in Betracht kommen können, die dem Princip der Erhaltung der Energie Genüge leisten. Die gesammte Energie des Leitersystems: U kann nur durch äussere Wirkungen verändert werden. Dieselben bestehen einmal in der Abgabe der Wärme Q an das umgebende Medium, ausserdem nur in äusserer mechanischer Arbeit. Bezeichnen wir also mit A die während der Zustandsänderung von dem Leitersystem bei der Ueberwindung äusserer Kräfte geleistete mechanische Arbeit, so ist:

$$\delta U = - Q - A. \tag{1}$$

Aus dieser Gleichung kann offenbar, bei einer ganz beliebig angenommenen Zustandsänderung des Leitersystems, Q immer so bestimmt werden, dass dem Energieprincip genügt wird; d. h. man kann die Wärmeabgabe an das umgebende Medium immer so einrichten, dass das Leitersystem selber eine ganz beliebige Zustandsänderung erfährt. Von diesem Satze wollen wir im Folgenden überall Gebrauch machen; wir brauchen dann bei der Aufstellung der Zustandsänderung des Leitersystems auf das Energieprincip gar keine Rücksicht zu nehmen, sondern können uns, indem wir nur die Verfügung über den Werth von Q zu diesem Zwecke

offen halten, für jeden einzelnen Fall den passenden Werth von Q aus der letzten Gleichung hergenommen denken. Wenn wir z. B. den Durchgang von Electricität durch eine Electrode in einen Electrolyten betrachten, so dürfen wir von der durch die Wärmetönung bedingten Temperaturänderung ganz absehen, da wir die entstandene Wärme in das umgebende Medium abgeleitet denken können.

Durch Substitution des Werthes von Q in den obigen Ausdruck von $\delta S'$ erhalten wir als Gleichgewichtsbedingung:

$$\delta S - \frac{\delta U + A}{\vartheta} \leqq 0,$$

in welcher nunmehr nur solche Grössen vorkommen, die sich auf den Zustand des Leitersystems selber beziehen.

Diese Bedingung reducirt sich für viele Fälle auf eine noch einfachere Form. Häufig sind die Veränderungen, welche in dem System eintreten können, derart, dass sie nach beiden Richtungen hin stattfinden können, nämlich dass zu einem System von Variationen δ der Variabeln des Zustandes auch die entgegengesetzten Variationen $-\delta$ von vornherein möglich, d. h. mit den gegebenen Bedingungen verträglich sind. In diesem Falle kann offenbar die letzte Bedingung nur dadurch erfüllt werden, dass für alle möglichen Veränderungen:

$$\delta S - \frac{\delta U + A}{\vartheta} = 0. \tag{2}$$

Denn hätte man ein System von Variationen, welche den Ausdruck links < 0 machten, so brauchte man nur die entgegengesetzte zu nehmen, um eine Veränderung zu erhalten, die der Bedingung nicht genügt. Da sich unsere folgenden Untersuchungen durchaus auf derartige Veränderungen δ beschränken werden, deren Vorzeichen auch umgekehrt werden kann[1]), so haben wir stets die letzte Form der Gleichgewichtsbedingung zu benutzen.

Es versteht sich, dass die Schlüsse, welche sich aus dieser Gleichung ziehen lassen, um so weitgehender ausfallen werden, je Genaueres wir wissen einerseits von den Grössen

1) Hierdurch sind z. B. alle diejenigen Zustände galvanischer Ketten ausgeschlossen, in denen der entgegengesetzte Strom nicht die gerade entgegengesetzten Wirkungen hervorbringt.



U und S als Functionen der unabhängigen Variabeln des Systems, andererseits von den Variationen δ dieser Variabeln, welche durch irgend eine specielle Veränderung des Zustandes gleichzeitig bedingt werden. Obwohl in beiden Beziehungen unsere Kenntnisse zur Zeit noch sehr beschränkt sind, wird es doch von Nutzen sein, schon jetzt die wichtigsten Folgerungen ins Auge zu fassen, welche sich aus der hier entwickelten, auf verhältnissmässig breiter Grundlage fundirten Theorie ergeben. Sicher ist aber, dass in dem Maasse, wie sich die Erfahrungen in den genannten beiden Punkten mehren, die Anwendung der Theorie auf die Bedingungen des Gleichgewichts inhaltreichere Resultate liefern wird.

Fassen wir zunächst das Hauptsächlichste in betreff der Energie U und Entropie S zusammen. Jede dieser Grössen besteht einmal aus einem von der Electricität unabhängigen Theil: der „molecularen" (thermodynamisch-chemischen) Energie, bez. Entropie, identisch mit den gewöhnlich als innere Energie und Entropie bezeichneten Functionen. Beim Wegfall der electrischen Wirkungen hat dieser Theil allein Bedeutung; in der That überzeugt man sich unmittelbar, dass dann die Gleichung (2) die bekannte thermodynamisch-chemische Gleichgewichtsbedingung liefert.[1]) Im allgemeineren Fall treten aber noch andere Glieder hinzu, nämlich zur molecularen Energie zunächst die electrostatische Energie. Dieselbe ist vollständig bekannt; ihr Betrag ist das electrostatische Potential:

$$\tfrac{1}{2}\sum\sum\frac{\eta\eta'}{r}$$

zu summiren über alle Combinationen zweier in der Entfernung r befindlichen freien Electricitätstheilchen η und η', eine jede Combination doppelt genommen. Bei einer veränderten Anordnung der Electricität im ruhenden Leitersystem ist also die Aenderung der electrostatischen Energie:

$$(3)\qquad \tfrac{1}{2}\sum\sum\frac{\eta'\delta\eta+\eta\delta\eta'}{r}=\sum\delta\eta\sum\frac{\eta'}{r}=\sum\varphi\,\delta\eta,$$

wenn φ die Potentialfunction bezeichnet. Im letzten Ausdruck können η und φ sowohl im electrostatischen als auch im electromagnetischen Maass gemessen sein.

1) M. Planck, Wied. Ann. 32. p. 469. 1887.

Endlich müssen wir der Allgemeinheit halber noch die Möglichkeit einer dritten Energieart offen halten, die auf einer directen Wechselwirkung zwischen den ponderabeln Molecülen und der Electricität beruht und die ich bei einer früheren Veranlassung als „electromoleculare“ Energie bezeichnet habe. Wir wissen zunächst über sie nichts weiter, als dass sie von der Form sein wird:

$$\sum u\,\eta, \tag{4}$$

worin u von der molecularen (chemischen, thermischen) Beschaffenheit der Substanz abhängt, in welcher sich das Electricitätstheilchen η befindet.

Aehnlich wie der Ausdruck für die Energie wird sich auch der für die Entropie bei Berücksichtigung der Electricität verallgemeinern, nur mit dem Unterschied, dass das neu hinzutretende Glied: die electrische Entropie, dem im § 1 Gesagten gemäss, nicht abhängen kann von dem electrostatischen Potential, da sich electrostatische Energie in vollkommen umkehrbarer Weise in mechanische Arbeit verwandeln lässt, wie die Betrachtung jedes beweglichen Systems von electrisch geladenen Leitern lehrt. Die electrische Entropie wird also ebenso wie die electromoleculare Energie von folgender Form sein:

$$\sum s\,\eta, \tag{5}$$

wobei s nur von der molecularen Beschaffenheit der ponderabeln Substanz abhängt.

Um die vollständigen Werthe der Energie und Entropie zu erhalten, müssen die Summationen nicht blos über das Innere, sondern auch über die als sehr dünn anzunehmenden Grenzschichten der Leiter erstreckt werden, und in diesem Umstand liegt für die Nutzbarmachung der Theorie die grösste Schwierigkeit, da über die Anordnung der ponderabeln Molecüle und der Electricität in den Grenzschichten so gut wie nichts mit Sicherheit bekannt ist. Doch ist es in vielen Fällen möglich, diese Schwierigkeit zu eliminiren. Da nämlich die Zustandsänderung, welche der Gl. (2) zu Grunde liegt, völlig willkürlich gewählt werden kann, wenn sie nur mit den gegebenen Bedingungen des Systems verträglich ist, wird man sie oft, wenn auch bei weitem nicht

immer, derartig wählen können, dass die Beschaffenheit der Grenzschichten der einzelnen Leiter ganz ungeändert bleibt. Dadurch fallen dann die auf die Grenzschicht bezüglichen Glieder aus der Gleichung heraus. Ueberhaupt werden wir die zu untersuchenden Veränderungen immer so einfach als möglich wählen, um auch möglichst einfache Resultate zu erhalten.

Offenbar ergeben sich für ein bestimmtes Leitersystem immer gerade ebenso viel Gleichgewichtsbedingungen, als verschiedene Arten von Zustandsänderungen in die Gleichung (2) eingesetzt werden, und man kann daher auch von ebenso viel verschiedenen Arten des Gleichgewichts sprechen: von thermischem, chemischem, electrischem u. s. w. Gleichgewicht.[1]) Denn die Substitution einer bestimmten Zustandsänderung liefert immer die Bedingung dafür, dass gerade diese Zustandsänderung in der Natur nicht eintreten kann.

Soweit thermische und chemische Veränderungen unabhängig von den electrischen vor sich gehen können, liefern sie die Bedingungen des thermodynamisch-chemischen Gleichgewichts, die ich in der letzten Abhandlung untersucht habe. Im Folgenden werden wir ausschliesslich das electrische Gleichgewicht im Auge haben, und also immer solche Zustandsänderungen betrachten, welche einer veränderten Anordnung der Electricitäten im Leitersystem entsprechen. Die Temperatur ϑ können[2]) und wollen wir dabei immer als ungeändert annehmen, sodass sich die Gleichung (2) einfacher so schreibt:

$$\text{(I)} \qquad \delta(U - \vartheta S) + A = 0.$$

In dieser Form zeigt sich der enge Anschluss unserer Theorie an die von H. v. Helmholtz[3]) aufgestellte Theorie, da die Function $U - \vartheta S$ als die gesammte freie Energie des Leitersystems zu bezeichnen ist.

---

1) Als electrischen Gleichgewichtszustand bezeichne ich jeden Zustand, in dem sich die Electricität in Ruhe befindet.

2) Dass mit dieser Annahme das Auftreten von Wärmetönungen an der Grenze zweier Leiter nicht ausgeschlossen ist, wurde schon oben p. 392 hervorgehoben.

3) H. v. Helmholtz, Ber. d. Berl. Acad. 2. Febr. 1882. Ges. Abhandl. 2. p. 977. 1883.



Die allereinfachste Zustandsänderung, die durch eine veränderte Anordnung der Electricität in unserem Leitersystem hervorgerufen werden kann, ist die, dass nur im Inneren eines einzigen homogenen Leiters eine Verschiebung von Electricität stattfindet, während im übrigen in allen Leitern des Systems, einschliesslich der Grenzschichten, alles unverändert bleibt. Man kann sich diese Zustandsänderung immer dadurch erfolgt denken, dass an verschiedenen Stellen im Inneren des betreffenden Leiters die (positiven oder negativen) Electricitätsmengen $\delta\eta$ auftreten. Da das System isolirt gehalten wird, so muss dabei die Bedingung gelten:

$$\sum \delta\eta = 0.$$

Benützen wir nun die Gleichgewichtsbedingung (I), so ergibt sich zunächst, dass von der Energie U wie auch von der Entropie S des Systems sämmtliche Theile ungeändert bleiben bis auf die electrostatische Energie; denn auch die electromoleculare Energie und Entropie können sich nicht ändern, weil die Electricität in dem nämlichen homogenen Leiter bleibt. Da auch die äussere mechanische Arbeit $A = 0$ (wie überhaupt bei den meisten folgenden Zustandsänderungen), so ist nach (I) die Aenderung der electrostatischen Energie (3):

$$\sum \varphi\,\delta\eta = 0,$$

oder, in Verbindung mit der letzten Bedingungsgleichung:

$$\varphi = \text{const.},$$

also die Potentialfunction ist im ganzen betrachteten Leiter constant.

Offenbar kann unter denselben Bedingungen dieselbe Schlussfolgerung auch auf den Fall angewendet werden, dass der Leiter, in dem die electrische Veränderung stattfindet, aus mehreren Stücken besteht, die durch beliebige andere Leiter getrennt sind. Dann ist die Summirung Σ über alle einzelnen Stücke des Leiters auszudehnen, und wir erhalten den Satz: Wenn in einem System von homogenen, in Contact befindlichen Leitern zwischen verschiedenen Stücken eines bestimmten Leiters ein Austausch von Electricität möglich ist, bei dem die Beschaffenheit der dazwischen liegenden Grenzschichten, sowie der innere moleculare Zustand

aller Leiter ungeändert bleibt, (thermische Effecte sind nach dem vorigen zugelassen) so besitzen alle Stücke des Leiters das nämliche Potential φ. Die angegebene Bedingung wird nur von metallisch leitenden Körpern erfüllt, für sie allein gilt also der abgeleitete Satz, welcher das Volta'sche Spannungsgesetz ausspricht.

Man muss natürlich daraus auch umgekehrt schliessen: In einem im electrischen Gleichgewicht befindlichen Leitersystem (z. B. offene Kette), das dem Volta'schen Spannungsgesetz nicht folgt, wo also zwei verschiedene Stücke desselben Leiters verschiedenes Potential haben, muss jeder Uebergang von Electricität aus dem einen in das andere Stück, ausser von etwaigen thermischen Wirkungen, immer auch von einer Veränderung der Beschaffenheit der Grenzschichten oder des inneren molecularen Zustandes eines Leiters begleitet sein. Diese Veränderung kann sich in speciellen Fällen ausschliesslich auf die Grenzschichten, oder auch ausschliesslich auf das Innere der Leiter beziehen. Den ersten Fall finden wir verwirklicht bei polarisirbaren Electroden, so lange man sich innerhalb der Grenze der vollkommen umkehrbaren Polarisation hält, — hier ändern sich nur die Grenzschichten, nicht das Innere der Leiter —, den zweiten bei einer Concentrationskette; denn bei dieser besteht die moleculare Veränderung ausschliesslich darin, dass Salz aus dem Inneren einer Lösung in das Innere einer anderen von verschiedener Concentration übergeht, während die Grenzschichten ungeändert bleiben.

Wenden wir uns nun zunächst zu den metallisch leitenden Körpern.

§ 3. Contact zweier Metalle.

Die Zustandsänderung des Systems bestehe nun darin, dass eine (positive) Electricitätsmenge δE aus dem Inneren eines Metalls 1 durch die Grenzschicht hindurch in das Innere eines berührenden Metalls 2 tritt; die Grenzschicht selber kann als ungeändert angenommen werden. In Wirklichkeit wird eine solche Zustandsänderung zwar niemals vorkommen; denn die Electricitäten δE im 2., und $-\delta E$ im ersten Metall werden nicht im Inneren der Metalle als freie Electricitäten

auftreten, sondern weiterfliessen (z. B. an die isolirte Oberfläche der Metalle, oder zum gegenseitigen Ausgleich auf anderem Wege). Es kommt hier aber nicht darauf an, ob die Zustandsänderung wirklich, sondern nur darauf, ob sie mit den gegebenen Bedingungen verträglich ist, und von diesen widerspricht keine der Annahme der geschilderten Zustandsänderung. Der besondere Vortheil, den sie gewährt, beruht darauf, dass die ganze Veränderung, und infolge dessen die Untersuchung sich nur auf das Innere der beiden Metalle erstreckt. Da nun die moleculare Beschaffenheit der beiden Metalle ganz ungeändert bleibt, so brauchen wir bei der Berechnung der Aenderungen δU und δS nur die von der Anordnung der Electricität abhängigen Theile dieser Grössen zu berücksichtigen. Dieselben sind, da das 1. Metall die Electricität $-\delta E$, das 2. die Electricität $+\delta E$ empfangen hat, nach (3), (4) und (5) offenbar:

$$\delta U = (\varphi_2 - \varphi_1)\,\delta E + (u_2 - u_1)\,\delta E$$

und:

$$\delta S = (s_2 - s_1)\,\delta E.$$

Folglich nach Gleichung (I):

$$(\varphi_2 - \varphi_1)\,\delta E + (u_2 - u_1)\,\delta E - \vartheta\,(s_2 - s_1)\,\delta E = 0,$$

oder die Potentialdifferenz beider Metalle:

$$\begin{aligned}\varphi_1 - \varphi_2 &= \vartheta\,(s_1 - s_2) - (u_1 - u_2)\\ &= (\vartheta s_1 - u_1) - (\vartheta s_2 - u_2).\end{aligned}$$

Auch diese Gleichung spricht das Volta'sche Spannungsgesetz aus, da die Glieder der Differenz rechts nur von je einem Metall abhängen.

Die Wärmetönung (Peltier'sche Wärme) beim Durchgang der Electricität δE ergibt sich aus der Gleichung (1). Wir dürfen zu ihrer Berechnung denselben idealen Vorgang annehmen, den wir soeben betrachtet haben, da wir wissen, dass der Betrag der entwickelten Wärme nur abhängt von der Menge der Electricität, die durch die Contactfläche gegangen ist, nicht von ihrem sonstigen Verbleiben. Nennen wir also die beim Durchgang der Electricitätseinheit vom 1. zum 2. Metall frei werdende Peltier'sche Wärme π, so ist nach (1):

$$\pi\,\delta E = Q = -\,\delta U = (\varphi_1 - \varphi_2)\,\delta E + (u_1 - u_2)\,\delta E$$

$$\pi = (\varphi_1 + u_1) - (\varphi_2 + u_2). \tag{6}$$

Also auch die Peltier'sche Wärme gehorcht dem Spannungsgesetz. Durch Substitution ergibt sich ferner:

$$s_1 - s_2 = \frac{\pi}{\vartheta},$$

d. h. die Peltier'sche Wärme ist proportional der Differenz der electrischen Entropieen der beiden Metalle, also der Entropieänderung, die durch den Uebergang der Electricität aus dem einen ins andere Metall bedingt ist.

Da π direct beobachtet werden kann, so hat man zur Berechnung der Potentialdifferenz der Metalle noch die Kenntniss ihrer electromolecularen Energie u nöthig; für diese ist aber ein Werth nicht ohne Weiteres zu gewinnen. Daher liefert uns die Theorie keinen bestimmten Aufschluss über diese Potentialdifferenz; es haben vielmehr in ihr noch ganz verschiedenartige Anschauungen nebeneinander Platz. Die Frage nach der Potentialdifferenz zweier Metalle ist, soviel ich sehe, auch heute noch nicht als entschieden zu betrachten, es lassen sich vielmehr alle bekannten Thatsachen mit den extremsten Anschauungen vereinigen.

Nach der Edlund'schen Contacttheorie wäre die Peltier'sche Wärme direct das Maass der Potentialdifferenz, also $\pi = \varphi_1 - \varphi_2$, und nach (6): $u_1 = u_2$, d. h. ein Unterschied der electromolecularen Energie wäre gar nicht vorhanden; man könnte dieselbe überhaupt weglassen. Dann würde die sogenannte Thomson'sche Wärme im Innern eines ungleich erwärmten durchströmten Leiters zurückzuführen sein auf electromotorische Kräfte[1]), die im Innern eines ungleichmässig erwärmten Metalls auftreten könnten und die der Strom beim Durchfliessen des Metalls zu überwinden hätte.

Nach Faraday's chemischer Theorie dagegen wäre die Potentialdifferenz zweier Metalle $\varphi_1 - \varphi_2 = 0$, die Peltier'sche Wärme π also nach (6) äquivalent der Differenz der electromolecularen Energieen: $u_1 - u_2$. Der Sitz der thermo-

1) Ich gebrauche die Ausdrücke „electromotorische Kraft" (besser: Spannung) und „Potentialdifferenz", wie es gewöhnlich geschieht, als synonym, im Gegensatz zu Pellat, der die „electromotorische Kraft" zwischen zwei Metallen im wesentlichen durch die Grösse der Peltier'schen Wärme misst. Ann. chim. phys. (6) **19**. p. 556. 1890.



electrischen Kräfte befände sich dann ausschliesslich im Innern der ungleichmässig erwärmten Leiter.

Zu diesen beiden Anschauungen habe ich vor einiger Zeit eine dritte, nicht weniger einfache, entwickelt, und ihre Durchführbarkeit gezeigt.[1]) Für sie ist charakteristisch die Annahme, dass im Innern eines ungleichmässig erwärmten Metalls keinerlei electromotorische Kräfte auftreten.[2]) Dann ist sowohl die Potentialdifferenz als auch die electromoleculare Energie bestimmt. Indess dürfte es noch immer verfrüht sein, sich endgültig zu Gunsten einer dieser Annahmen zu entscheiden.

Viel weiter reichende Schlüsse als für Metalle lassen sich aber aus unserer Theorie für verdünnte Lösungen ziehen; denn dort kennen wir einerseits die Ausdrücke der thermodynamischen Entropie und Energie, andererseits erlaubt die Anwendung des Faraday'schen Satzes, dass die Electricität in Electrolyten nur mit den Ionen, und zwar in bestimmten angebbaren Zahlenverhältnissen, wandert, die molecularen Aenderungen anzugeben, die einer bestimmten electrischen Veränderung entsprechen.

§. 4. Ungleichmässig concentrirter Electrolyt.

Der Zustand eines aus verschiedenen gelösten Stoffen zusammengesetzten ungleichmässig concentrirten Electrolyten hänge nur von einer geradlinigen Coordinate x ab, sodass die Concentration eines jeden der gelösten Salze, Säuren oder Basen als Function von x gegeben sei. Wir fragen nach den Bedingungen des electrischen Gleichgewichts.

Dabei müssen wir noch eine Vorfrage erledigen. Der Zustand, von dem wir hier ausgehen, ist offenbar gar nicht der eines absoluten Gleichgewichts. Denn solange nicht die

1) M. Planck, Wied. Ann. **36.** p. 624. 1889.

2) J. J. Thomson, Anwendungen der Dynamik auf Physik und Chemie, Leipzig, p. 129. 1890, folgert aus der Existenz der Thomson'schen Wärme mit Hülfe der reciproken Beziehungen, dass electromotorische Kräfte in jedem Leiter auftreten müssen, dessen Temperatur nicht überall dieselbe ist; doch ist dieser Schluss nicht streng. Die Thomson'sche Wärme kann auch durch die Abhängigkeit der electromolecularen Energie (der „specifischen Wärme der Electricität") von der Temperatur bedingt werden.

Concentrationen aller einzelnen gelösten Stoffe von x unabhängig sind, wird stets Diffusion eintreten. Wir dürfen also nicht erwarten, dass für jede beliebig angenommene Veränderung des Zustandes die gesammte Entropieänderung verschwinden wird: im Gegentheil wissen wir, dass für eine Veränderung, die im Sinne der fortschreitenden Diffusion angenommen wird, die Entropie zunimmt. Da nun die electrischen Verhältnisse jedenfalls von dem Concentrationszustand abhängen, so werden sie sich auch durch die Diffusion verändern, sodass wir streng genommen gar nicht von einem electrischen Gleichgewicht sprechen können.

Indessen lässt sich zeigen, dass wir auch in diesem Falle von der Gleichung (I) Gebrauch machen können, wenn wir nur die Thatsache in Rechnung ziehen, dass der Ausgleich der Concentrationen durch Diffusion so gut wie unendlich mal so viel Zeit beansprucht, als die Herstellung des electrischen Gleichgewichts, die ja nur einen sehr kurz dauernden galvanischen Strom erfordert. Es wird daher die von der Diffusion herrührende Aenderung der Anordnung der Electricität vernachlässigt und das electrische Gleichgewicht von dem Diffusionsgleichgewicht ganz getrennt werden dürfen. Betrachten wir nun in einer im electrischen Gleichgewicht befindlichen Lösung eine unendlich kleine Zustandsänderung, wie sie durch einen galvanischen Strom hervorgerufen wird, den man durch die Lösung fliessen lässt, so darf die Gesammtentropie sich nicht ändern. Denn würde sie etwa zunehmen, so würde sich die Electricität von selber in der angenommenen Richtung in Bewegung setzen (im anderen Falle in entgegengesetzter Richtung), und wir hätten kein electrisches Gleichgewicht. Daraus folgt, dass wir für das electrische Gleichgewicht in einer ungleichmässig concentrirten Lösung unsere Formel (I) anwenden dürfen, vorausgesetzt nur, dass wir ihr nicht eine beliebige, sondern diejenige Zustandsänderung zu Grunde legen, welche durch einen die Lösung durchfliessenden Strom allein hervorgebracht werden würde.

Wir lassen also die positive Electricitätsmenge δE von einer Stelle im Innern der Lösung, die wir mit 1 bezeichnen, nach einer anderen Stelle 2 der Lösung fliessen und berechnen

die Folgerungen aus der Gleichung (I). Nach dem Faraday'schen Gesetz kann die Electricität δE nur mit den Ionen der gelösten Stoffe wandern; wir wollen der Einfachheit halber annehmen, dass sich sämmtliche Ionen aller gelösten Stoffe an der Electricitätsleitung betheiligen. Diese Annahme ist nur in sehr verdünnten Lösungen erfüllt, für welche das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen gilt, und zugleich nahezu alle gelösten Stoffe in ihre Ionen dissociirt sind. Daher beschränken wir uns im Folgenden ausschliesslich auf solche sehr verdünnte Lösungen.

Da hier, im Gegensatz zu der metallischen Leitung, die Electricität an der ponderabeln Materie haftet, so erleiden die electromolecularen Theile der Energie und Entropie gar keine Aenderung, sie kommen also ganz in Wegfall, und wir haben die Grössen U und S einfach auf die electrostatische Energie und auf die thermodynamische Energie und Entropie zu beziehen. Für die Aenderung der electrostatischen Energie haben wir wieder nach (3) den Ausdruck $(\varphi_2 - \varphi_1)\delta E$ zu setzen, für die anderen beiden Grössen benützen wir die Werthe, welche ich in der dritten Abhandlung, gerade für verdünnte Lösungen gültig, abgeleitet habe.[1]) Danach ist für irgend einen homogenen Theil der Lösung die Energie:

$$Nu + N'u' + N''u'' + \ldots$$

und die Entropie:

$$N(s - \log C) + N'(s' - \log C') + N''(s'' - \log C'') + \ldots$$

N bezeichnet die Zahl der Molecüle des Lösungsmittels, N', N'' . . ., alle unendlich klein gegen N, die Molecülzahlen der einzelnen gelösten Stoffe (Ionen), wobei jedoch das Moleculargewicht eines Stoffes nicht auf $H_2 = 2$, sondern auf $H_2 = 242 . 10^{-10}$ bezogen ist, weil dann 1 Molecül irgend eines Stoffes im vollkommenen Gaszustand bei der Temperatur 1 im Volumen 1 den Druck 1 ausübt. Ferner bedeuten die Grössen C die numerischen Concentrationen, d. h.:

$$C = \frac{N}{N + N' + N'' + \ldots}, \qquad C' = \frac{N'}{N + N' + N'' + \ldots},$$

$$C'' = \frac{N''}{N + N' + N'' + \ldots}, \qquad \ldots$$

1) M. Planck, Wied. Ann. 32. p. 486, 488. 1887.

Die Grössen s und u endlich hängen nur von der Natur der gelösten Ionen und des Lösungmittels, sowie von der Temperatur und dem Druck ab, und sind hier daher durchaus als constant zu betrachten.

Für eine Concentrationsänderung des betrachteten Theiles der Lösung erhalten wir hieraus, mit Berücksichtigung der Werthe von $C, C', C'', \ldots$ als Aenderungen der Energie und Entropie:

$$u\,\delta N + u'\,\delta N' + u''\,\delta N'' + \ldots \qquad \text{und:}$$

$$(s - \log C)\,\delta N + (s' - \log C')\,\delta N' + (s'' - \log C'')\,\delta N'' + \ldots$$

Diese Ausdrücke haben wir anzuwenden auf unseren Fall. Wenn in einer Schicht von der Länge dx $n\,dx$, $n'dx$, $n''dx, \ldots$ Molecüle des Lösungsmittels und der gelösten Stoffe sich befinden, so sind diese Grössen für die $N, N', N'', \ldots$ einzusetzen; dabei ist zu bedenken, dass die Molecüle des Lösungsmittels vom galvanischen Strom nicht bewegt werden, also $\delta N = 0$.

Die beiden Grenzen der ganzen betrachteten Lösung: die mit 1 und 2 bezeichneten Stellen, erfahren noch eine besondere moleculare Veränderung dadurch, dass in 1 die freie Electricität δE verschwindet, während dieselbe Electricität in 2 auftritt. Dadurch werden an beiden Stellen bestimmte Veränderungen δ der Molecülzahlen $N', N'', \ldots$ bewirkt, die wir durch die angehängten Indices 1 und 2 unterscheiden wollen.

Danach lautet der gesammte Werth von $\delta(U - \vartheta S)$ oder $\delta U - \vartheta\,\delta S$, wie er in (I) einzusetzen ist, für unseren Fall:

$$(7)\quad \begin{cases} 0 = (\varphi_2 - \varphi_1)\,\delta E \\ \quad + \int\limits_{x_1}^{x_2} dx\,\{(f' + \vartheta \log C')\,\delta n' + (f'' + \vartheta \log C'')\,\delta n'' + \ldots\} \\ \quad + (f' + \vartheta \log C_1')\,\delta N_1' + (f'' + \vartheta \log C_1'')\,\delta N_1'' + \ldots \\ \quad + (f' + \vartheta \log C_2')\,\delta N_2' + (f'' + \vartheta \log C_2'')\,\delta N_2'' + \ldots \end{cases}$$

Hierbei ist $x_2 > x_1$ angenommen und zur Abkürzung ist die Constante $u - \vartheta s = f$ (freie Energie) gesetzt.

Es erübrigt nun noch, die Molecülzahländerungen festzustellen, die durch den Durchgang der positiven Electricität δE von der Stelle 1 durch alle Querschnitte der Lösung bis zur Stelle 2 bewirkt werden. Da alle Ionen sich an der

Electricitätsleitung betheiligen, so wird in irgend einem Querschnitt jedes dort befindliche Ion, jenachdem es Kation oder Anion ist, die Electricitätsmenge $\pm \mathfrak{a}\varepsilon$ mit sich führen, wo ε die bekannte Ladung eines einwerthigen positiven Ions und $\mathfrak{a}$ die Anzahl der Valenzen bezeichnet. Dann wird die von einer bestimmten Gattung der Ionen durch den Querschnitt geführte Electricitätsmenge bestimmt sein durch das Product von $\mathfrak{a}\varepsilon$ in die locale Concentration dieser Ionen und in ihre Geschwindigkeit. Letztere ist ihrerseits gegeben durch die „Beweglichkeit" der Ionen, die zuerst von F. Kohlrausch für eine Reihe von Ionenarten festgestellt wurde, multiplicirt mit der Intensität des electrischen Feldes. Nennen wir also die Beweglichkeitsconstanten der Ionenarten, — einerlei ob diese positiv oder negativ geladen sind, — v', v'', ..., so werden die von den Ionen der verschiedenen Arten gleichzeitig durch den Querschnitt geführten Electricitätsmengen (die positiven nach der einen, die negativen nach der anderen Seite) sich verhalten wie:

$$\mathfrak{a}'C'v' : \mathfrak{a}''C''v'' : \ldots$$

Da nun in unserem Fall im Ganzen die Electricitätsmenge δE durch den Querschnitt geht, so ist der Betrag der von der ersten Ionenart hindurchgeführten Electricitätsmenge:

$$\frac{\mathfrak{a}'C'v'}{\mathfrak{a}'C'v' + \mathfrak{a}''C''v'' + \ldots}\,\delta E$$

und daraus folgt die Zahl der durch den Querschnitt gehenden Ionen erster Art[1]), durch Division des vorstehenden Ausdrucks mit $\mathfrak{a}'\varepsilon$:

$$\frac{C'v'}{\mathfrak{a}'C'v' + \mathfrak{a}''C''v'' + \ldots}\,\frac{\delta E}{\varepsilon},$$

also beträgt die Aenderung ihrer Anzahl $n'dx$ in einer Schicht dx der Lösung:

$$\delta n'dx = \mp \frac{\delta E}{\varepsilon}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{C'v'}{\mathfrak{a}'C'v' + \mathfrak{a}''C''v'' + \ldots}\right)dx,$$

wo das obere oder untere Vorzeichen gilt, jenachdem die n' Ionen positiv oder negativ geladen sind, da sie in diesen beiden Fällen in entgegengesetzten Richtungen wandern.

1) Ueber die experimentelle Rechtfertigung dieser Berechnungsweise vgl. schon Hittorf, Pogg. Ann. 103. p. 48. 1858.

Diese Werthe für $\delta n'$, $\delta n''$, ... haben wir in die obige Gleichung einzusetzen, ferner für die beiden Grenzstellen 1 und 2 die Werthe:

$$\delta N_1' = \mp \frac{\delta E}{\varepsilon} \frac{C_1' v'}{\mathfrak{a}' C_1' v' + \mathfrak{a}'' C_1'' v'' + \ldots}, \qquad \delta N_1'' = \ldots$$

und:

$$\delta N_2' = \pm \frac{\delta E}{\varepsilon} \frac{C_2' v'}{\mathfrak{a}' C_2' v' + \mathfrak{a}'' C_2'' v'' + \ldots}, \qquad \delta N_2'' = \ldots,$$

denn jenachdem eine Ionenart positiv oder negativ geladen ist, wird durch ihre Wanderung ihre Concentration an der Stelle 2 vermehrt oder vermindert; umgekehrt an der Stelle 1. Dadurch erhalten wir dann:

$$(8) \quad \begin{cases} (\varphi_2 - \varphi_1)\,\delta E \\ + \dfrac{\delta E}{\varepsilon} \displaystyle\int_{x_1}^{x_2} dx . \left\{ \mp (f' + \vartheta \log C') \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C' v'}{\mathfrak{a}' C' v' + \mathfrak{a}'' C'' v'' + \ldots} \right) \mp \cdots \right\} \\ \mp \dfrac{\delta E}{\varepsilon} (f' + \vartheta \log C_1') \dfrac{C_1' v'}{\mathfrak{a}' C_1' v' + \mathfrak{a}'' C_1'' v'' + \ldots} \mp \cdots \\ \pm \dfrac{\delta E}{\varepsilon} (f' + \vartheta \log C_2') \dfrac{C_2' v'}{\mathfrak{a}' C_2' v' + \mathfrak{a}'' C_2'' v'' + \ldots} \pm \ldots = 0; \end{cases}$$

und nach einer Umformung des Integrals durch partielle Integration:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{\vartheta}{\varepsilon} \int_{x_1}^{x_2} dx \frac{\pm v' \dfrac{\partial C'}{\partial x} \pm v'' \dfrac{\partial C''}{\partial x} \pm \ldots}{\mathfrak{a}' C' v' + \mathfrak{a}'' C'' v'' + \ldots}$$

oder in anderer Form, wenn man nach x_2 differentiirt und den Index 2 fortlässt:

$$(9) \qquad - \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\vartheta}{\varepsilon} \frac{\pm v' \dfrac{\partial C'}{\partial x} \pm v'' \dfrac{\partial C''}{\partial x} \pm \ldots}{\mathfrak{a}' C' v' + \mathfrak{a}'' C'' v'' + \ldots}.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit demjenigen, welchen ich im Verfolg der von Nernst[1]) aufgestellten, auf die Wirkungen des osmotischen Druckes begründeten Theorie der Electricitätserregung in verdünnten Electrolyten abgeleitet habe[2]), so findet man, abgesehen von einigen formellen Unterschieden, absolute Uebereinstimmung. Die a. a. O. mitgetheilte Formel lautet nämlich:

---

1) **Nernst**, Ztschr. f. phys. Chem. **4.** p. 129. 1889.

2) **Planck**, Wied. Ann. **39.** p. 178. 1890.

$$(10) \qquad -\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{R}{\varepsilon} \cdot \frac{\frac{\partial (U - V)}{\partial x}}{U + V},$$

wobei φ, x und ε dieselbe Bedeutung haben wie hier. R, der osmotische Druck eines Ions im Volumen 1, ist proportional der Temperatur ϑ, und ausserdem einer von der Natur des Ions unabhängigen Constanten, die in dem hier für das Moleculargewicht benutzten Maasssystem (p. 402) = 1 ist. Die Functionen U und V sind folgendermaassen definirt:

$$U = u'p' + u''p'' + \ldots$$
$$V = v'q' + v''q'' + \ldots,$$

wobei u die Beweglichkeitsconstante, p den osmotischen Druck eines positiven Ions, v und q die entsprechenden Grössen für ein negatives Ion bedeuten. Statt der osmotischen Drucke haben wir in der hier abgeleiteten Formel (9) die numerischen Concentrationen C, die ihnen ja proportional sind. Endlich ist die jetzige Formel insofern etwas allgemeiner, als sie auch auf mehrwerthige Ionen Rücksicht nimmt.

In dem speciellen Falle, dass nur ein einziger Electrolyt, bestehend aus einem $\mathfrak{a}'$-werthigen Kation und einem $\mathfrak{a}''$-werthigen Anion, vorhanden ist, hat man wegen der electrischen Ladungen der Ionen überall sehr angenähert:

$$\mathfrak{a}' C' = \mathfrak{a}'' C''$$

und durch Integration der Gl. (9):

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{\vartheta}{\varepsilon} \cdot \frac{\frac{v'}{\mathfrak{a}'} - \frac{v''}{\mathfrak{a}''}}{v' + v''} \log \frac{C_2'}{C_1'},$$

welcher Ausdruck zugleich die Potentialdifferenz zwischen zwei homogenen Lösungen des Electrolyten von den Concentrationen C_1' und C_2' angibt.

Die Uebereinstimmung der hier abgeleiteten Sätze mit den früher aus den Wirkungen des osmotischen Druckes gefolgerten ist die natürliche Folge davon, dass der osmotische Druck selber eine Consequenz des Princips der Vermehrung der Entropie ist.[1]) Die Einführung des osmotischen Druckes führt aber noch weiter, als die hier benutzten all-

1) Planck, Zeitschr. f. phys. Chem. 6. p. 187. 1890.



gemeinen Sätze; denn sie lehrt auch die Bewegungserscheinungen im Inneren einer ungleichmässig concentrirten Lösung kennen, auf deren Darstellung wir hier verzichten müssen, da das Entropieprincip über den zeitlichen Verlauf einer Zustandsänderung gar nichts aussagt. Aus diesem Grunde lässt sich auch die Potentialdifferenz zwischen zwei homogenen Lösungen verschiedener Electrolyte nicht aus dem Entropieprincip herleiten. Denn die oben, p. 401, von uns eingeführte Annahme, dass bei der Berechnung des electrischen Gleichgewichts der Vorgang der Diffusion ausser Acht zu lassen ist, verliert ihre Gültigkeit beim Vorhandensein einer Schicht mit sehr starkem Concentrationsgefälle, wie sie bei der Berührung zweier verschiedener Lösungen vorausgesetzt werden muss. In der That kommt man bei der Berechnung der Potentialdifferenz in diesem Falle mit der Gl. (10) nicht aus, sondern muss auf die allgemeineren Bewegungsgleichungen zurückgreifen, aus denen sich erst der stationäre Zustand der Trennungsschicht zwischen beiden Lösungen ergibt.[1])

§ 5. Umkehrbare Electroden.

Wenden wir uns schliesslich zur Betrachtung der Potentialdifferenz an der Grenzfläche eines metallischen Leiters und eines Electrolyten, so steht der Anwendung unserer Theorie als Hauptschwierigkeit die Frage gegenüber, welche chemische und electrische Veränderungen (die thermischen sind bekanntlich in unserer Formel eliminirt) an einer solchen Grenzfläche stattfinden, wenn Electricität durch sie hindurchgeht. Wir wollen zunächst im allgemeinen die Erscheinungen charakterisiren, welche sich in dieser Beziehung darbieten.

Wenn man durch Herstellung eines Contactes zwischen den Polen irgend einer aus homogenen Leitern bestehenden galvanischen Kette einen geschlossenen Strom herstellt und nun das System ganz sich selber überlässt, indem nur die Temperatur constant gehalten wird, so findet man im allgemeinen, dass sich die Stromintensität verändert, gewöhnlich

---

1) Planck, Wied. Ann. **40.** p. 561. 1890.

verkleinert, um nach einer gewissen, kürzeren oder längeren, Zeit einen stationären Werth anzunehmen. In Bezug auf diesen stationären Zustand lassen sich offenbar folgende beiden Grenzfälle unterscheiden: 1. dass die Stromintensität bis auf Null herabgesunken ist (vollkommene Polarisation), 2. dass der Strom seinen ursprünglichen Werth ganz ungeändert behalten hat (unpolarisirbare Electroden).

Die Ursache der Veränderlichkeit der Stromintensität kann nur in einer durch den Strom selbst, direct oder indirect, hervorgerufenen Aenderung der Beschaffenheit der Oberflächen der Electrolyte liegen, da im Inneren eines jeden homogenen Leiters, sowie an der Berührungsfläche zweier Metalle durch den Strom nichts geändert wird; dieselbe wird jedenfalls zunächst veranlasst durch die Abscheidung, resp. Auflösung der Ionen, die nach dem Faraday'schen Gesetz in bestimmter angebbarer Weise stattfindet und die dann ihrerseits wieder andere secundäre Folgen nach sich ziehen kann, wodurch im allgemeinen sowohl eine Aenderung des Widerstandes, als auch eine solche der electromotorischen Kraft der Kette bedingt sein wird.

Unterbricht man nun die Schliessung, so wird sich in vielen Fällen — und auf diese richten wir gerade unser Hauptaugenmerk — die ganze durch den Strom verursachte Veränderung der Electroden nach einiger Zeit wieder vollständig verlieren, sodass diese wieder ihre anfängliche Beschaffenheit annehmen. Das kann nur durch locale physikalische oder chemische Wirkungen geschehen, die von dem electrischen Strome unabhängig verlaufen. Daher wird man auch bei einem dauernden Strome im allgemeinen annehmen müssen, dass ausser den Vorgängen, welche direct durch den Strom bewirkt werden und die eine gewisse Veränderung der Electrodenflächen hervorrufen, immer zugleich auch, unabhängig von ihnen, solche thätig sind, welche diesen Veränderungen entgegenwirken und sie theilweise rückgängig machen können. Auf die Unterscheidung dieser beiden Arten von Vorgängen kommt es im Folgenden hauptsächlich an.

Man kann also den oben beschriebenen stationären Strömungszustand betrachten als das schliessliche Resultat des Zusammenwirkens zweier entgegengesetzter Vorgänge, indem

dabei die von dem Strom hervorgerufene Veränderung immer gerade wieder compensirt wird durch die gleichzeitig stattfindenden, vom Strome unabhängigen Processe localer Natur. Dann lassen sich die beiden oben genannten Grenzfälle in der Weise veranschaulichen, dass im ersten Fall: dem der vollkommenen Polarisation, die ersteren Vorgänge, im zweiten Fall: dem der unpolarisirbaren Electroden, die letzteren weitaus überwiegen. Denn im ersten Fall bestimmt der Strom allein den Zustand der Electroden, im zweiten hat er gar keinen Einfluss darauf.

Beide Grenzfälle sind aber nur ideal. Denn einerseits: bei polarisirbaren Electroden (z. B. Hg in SO_4H_2 aq.) bleiben bekanntlich immer noch ganz schwache Stromreste bestehen, die dazu dienen, um die immerhin noch merkbaren localen Wirkungen (Diffusion, chemische Vorgänge) wieder zu beseitigen[1]), und andererseits: bei unpolarisirbaren Electroden kann man die localen Wirkungen (namentlich Diffusion) niemals so stark annehmen, dass die Beschaffenheit der Electrodenfläche absolut ungeändert bleibt. Nehmen wir z. B. Zn in $ZnSO_4$, so wird sich durch einen Strom die Electrode immer zunächst verändern: ist Zn Anode, so wird, infolge der Wanderung von SO_4 zum Zn, die Lösung an der Electrode zunächst concentrirter, im entgegengesetzten Falle wird sie verdünnter, und ehe durch Diffusion aus dem Inneren der Lösung die Concentrationsänderung ausgeglichen, resp. auf eine grössere Strecke hin vertheilt werden kann, muss ein Concentrationsunterschied überhaupt erst vorhanden sein.

Trotzdem werden in vielen Ketten die beiden geschilderten Grenzfälle so nahezu erreicht, dass man auf sie unbedenklich die idealen Voraussetzungen anwenden darf. Gerade diese Grenzfälle bieten sich nun der Theorie als besonders geeignet zur Untersuchung dar, da die für sie geltenden Bedingungen leichter zu übersehen sind, als im allgemeinen Falle. Beide entsprechen vollkommen umkehrbaren Processen; denn eine unpolarisirbare Electrode ändert sich überhaupt nicht, und eine im strengen Sinne vollkommen polari-

---

1) Hierher gehört auch die electrolytische Convection. H. von Helmholtz, Pogg. Ann. **150.** p. 489. 1873; Wiss. Abh. **1.** p. 828. 1882.

sirbare Electrode kann, wenn sie einmal polarisirt ist, nur dadurch in ihren natürlichen Zustand zurückgebracht werden, dass man einen dem polarisirenden entgegengesetzten Strom, den sogenannten Depolarisationsstrom, hindurchgehen lässt, also den umgekehrten Process ausführt.[1]) In Wirklichkeit wird zwar durch eine polarisirbare Electrode niemals genau dieselbe Electricitätsmenge wieder gewonnen, die zur Polarisation aufgewendet wurde, doch gilt dies unter gewissen Voraussetzungen sehr angenähert. Näheres darüber weiter unten im § 7.

§ 6. Unpolarisirbare Electroden.

Wenn die Beschaffenheit einer Electrode durch einen in beliebiger Richtung hindurchgehenden Strom nicht geändert wird, so kann auch die Potentialdifferenz sich nicht ändern, und die Electrode ist unpolarisirbar. Wir betrachten im Folgenden eine solche unpolarisirbare Electrode, die sich im electrischen Gleichgewicht befindet. Dieser Fall kann in doppelter Weise realisirt werden, je nachdem die Electrode in Bezug auf das Kation ($Zn \mid ZnSO_4$) oder in Bezug auf das Anion ($Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid ZnCl_2$) umkehrbar ist.[2]) Wir wollen die Anschauung fixiren durch die Betrachtung eines Metalles, das in eine gleichmässig concentrirte Lösung eines Salzes desselben Metalles getaucht ist, und ein Glied einer offenen Kette bildet. Die Lösung nehmen wir gleich als sehr verdünnt an, um unsere obigen Gleichungen auch hier verwerthen zu können. Dann muss für jede mit den gegebenen Bedingungen verträgliche Veränderung des Systems die Gleichung (I) gelten.

Als Veränderung wählen wir nun zunächst diejenige, welche eintritt, wenn die positive Electricitätsmenge δE von einer Stelle 1 im Inneren des Metalles in eine Stelle 2 im Inneren der Lösung übergeht. Nach dem Faraday'schen Gesetz ist damit nothwendig verbunden die Auflösung einer bestimmten Menge des Metalles, die dann in der Form von

---

1) Ich nehme also den Begriff der umkehrbaren Electroden etwas weiter als Nernst, der ihn nur auf unpolarisirbare Electroden anwendet. Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 147. 1889.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 148. 1889.

positiv geladenen Ionen in der Lösung auftritt. Die negativen Ionen verbleiben in der Lösung, wandern aber alle etwas nach der Electrode zu, sodass die Lösung an der Electrode, die in diesem Falle Anode ist, jedenfalls etwas concentrirter wird. Dadurch ist also eine gewisse Aenderung der molecularen (und auch der electrischen) Beschaffenheit der Electrode bedingt, und diese Aenderung muss in der Gl. (I) mit berücksichtigt werden; sie lässt sich ohne näheres Eingehen auf die unmittelbar an der Electrodenfläche stattfindenden Verhältnisse nicht angeben.

Allein, da die Electrode unpolarisirbar ist, können wir unsere Aufgabe dadurch vereinfachen, dass wir dem beschriebenen Vorgang gleich einen zweiten hinzufügen, nämlich den, dass sich die Aenderung, soweit sie die Beschaffenheit der Electrodenfläche betrifft, durch Diffusion vollständig wieder ausgleicht, sodass die Lösung an dieser Fläche wieder die alte Concentration besitzt. Dieser zweite Vorgang kann nichts an dem Werthe der Gesammtentropie ändern, da er nur die Herstellung des unendlich wenig gestörten Diffusionsgleichgewichtes bedeutet, — ebenso wie etwa der Uebergang einer unendlich kleinen Wärmemenge von einer Temperatur zu einer unendlich wenig davon verschiedenen eine Entropieänderung liefert, die selbst gegen den Betrag der übergegangenen Wärme verschwindet.

Wir dürfen also die Gl. (I) auf diejenige Zustandsänderung anwenden, die dadurch entsteht, dass die Electricität δE an der Stelle 1 innerhalb des Metalles verschwunden, und dafür an der Stelle 2 innerhalb der Lösung aufgetreten ist, ohne dass sich an der Electrode und überhaupt an den dazwischen liegenden Stellen irgend etwas verändert hat. Mit anderen Worten: die der electrischen Ladung δE entsprechende Anzahl von Metallionen ist sammt ihrer Ladung aus dem Inneren des Metalles in das Innere der Lösung versetzt, während alles übrige, namentlich auch die negativen Ionen, unverändert geblieben ist.

Durch diesen Vorgang wird ausser dem thermodynamischen und dem electrostatischen auch der electromoleculare Theil der Energie und ebenso der Entropie geändert werden; denn wenn auch die Electricität δE mit der ponderabeln

Materie fest verbunden bleibt, so wird deren Zustand doch im allgemeinen als verschieden zu betrachten sein, je nachdem sie einen Bestandtheil des festen Metalles bildet oder in Form von Ionen aufgelöst ist. Behalten wir unsere frühere Bezeichnungsweise bei, so ist die Anzahl der übergehenden Ionen $\delta E / \mathfrak{a}\varepsilon$, und daraus erhalten wir, ganz nach dem Muster der Gl. (7), als Bedingung des electrischen Gleichgewichtes:

$$(11) \qquad (\varphi_2 - \varphi_1)\,\delta E - \frac{\delta E}{\mathfrak{a}\varepsilon} f_1 + \frac{\delta E}{\mathfrak{a}\varepsilon}(f + \vartheta \log C_2) = 0.$$

Die Verhältnisse liegen hier insofern viel einfacher als oben, weil die Veränderung sich nur auf Einen Stoff und nur auf die Grenzstellen 1 und 2 bezieht. Dagegen sind die Functionen f hier etwas complicirter, weil sie ausser dem thermodynamischen auch noch den electromolecularen Theil der freien Energie enthalten; wesentlich ist aber, dass sie nur von der Natur des Metalles und des Lösungsmittels, sowie von der Temperatur abhängen, nicht von der Concentration C_2 der Metallionen in der Lösung, und nicht von der Beschaffenheit des Anions. Setzen wir zur Vereinfachung:

$$f_1 - f = \vartheta \log C_1,$$

wobei C_1 ebenfalls die genannten Eigenschaften der Grössen f besitzt, so ist:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{\vartheta}{\mathfrak{a}\varepsilon} \log \frac{C_2}{C_1}.$$

Je nachdem $C_2 \gtreqless C_1$, hat das Metall oder die Lösung ein höheres Potential. In einer hinreichend verdünnten Lösung muss sich das Metall stets negativ laden.

Der Inhalt der letzten Gleichung deckt sich vollkommen mit der von Nernst für die Potentialdifferenz einer unpolarisirbaren Electrode angegebenen Formel; denn statt des hier auftretenden Verhältnisses der Concentration C_2 der Metallionen in der Lösung zu einer nur von der Natur des Metalles und des Lösungsmittels abhängigen Constanten C_1 findet sich dort das Verhältniss des der Concentration proportionalen osmotischen Druckes der Metallionen in der Lösung zu der von Nernst als „Lösungstension“ des Metalles bezeichneten Constanten. Wegen der befriedigenden Uebereinstimmung mit allen bisherigen Erfahrungen, sowie

mit der von H. von Helmholtz begründeten Theorie der Concentrationsketten brauche ich nur auf die grundlegenden Untersuchungen von Nernst[1]) zu verweisen.

Die angeführte Formel behält ihre Bedeutung ungeändert, wenn in der Flüssigkeit noch beliebige andere Stoffe gelöst sind, falls nur die Voraussetzung gültig bleibt, dass die Beschaffenheit der Electrodenfläche durch einen hindurchgehenden Strom nicht geändert wird. Diese Bedingung wird um so weniger erfüllt sein, je reichlicher die Salzlösung mit fremden Stoffen vermengt ist, weil sich diese dann auch leicht an der Electrode ausscheiden und dieselbe modificiren.[2])

§ 7. Vollkommen polarisirbare Electroden.

Wenn die Beschaffenheit einer Electrode und somit auch die an ihr bestehende Potentialdifferenz $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$, wo 1 das Metall, 2 die Lösung bezeichnet, nur von Einer Variabeln abhängt, nämlich von der Menge E der durch sie hindurchgegangenen Electricität (positiv, wenn die positive Electricität aus dem Metall in die Lösung gegangen ist), so nennen wir die Electrode vollkommen polarisirbar. Dann wird jeder durch sie gehende Strom eine Aenderung ihres Zustandes, umgekehrt aber auch jede Zustandsänderung der Electrode einen Strom bedingen; alle vom Strom unabhängige Zustandsänderungen, wie Diffusion, chemische Wirkung, soweit sie nicht selber durch die Strommenge E bestimmt ist, sind also ausgeschlossen.

Diese Bedingung der vollkommenen Polarisirbarkeit gilt in Wirklichkeit niemals genau, was schon der Umstand beweist, dass jede polarisirbare Electrode, wenn sie nach beliebiger vorheriger Behandlung isolirt gehalten wird, ihre Beschaffenheit verändert und — in kürzerer oder längerer Zeit — eine bestimmte Potentialdifferenz, die sogenannte „natürliche" Potentialdifferenz annimmt[3]); denn eine im Sinne

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 129. 1889.

2) Vgl. G. Wiedemann, Galvanismus 2. p. 593. 1883.

3) So sieht man am Capillarelectrometer, wenn, nach vorheriger Einschaltung irgend einer electromotorischen Kraft, die äussere Leitung zwischen den Polen des Electrometers unterbrochen wird, den Quecksilbermeniscus langsam gegen die Nulllage hinwandern, entsprechend der allmählichen Herstellung der natürlichen Potentialdifferenz.

unserer Definition vollkommen polarisirbare Electrode dürfte im isolirten Zustande eine einmal bestehende Potentialdifferenz überhaupt nicht verändern, weil dann der dazu erforderliche Strom nicht durch sie hindurchgehen kann. Hier treten also jedenfalls locale, vom Strom unabhängige Einflüsse physikalischer oder chemischer Natur auf. Um nun eine Potentialdifferenz der Electrode, die von der natürlichen abweicht, gegenüber solchen Einflüssen aufrecht zu erhalten, ist immer ein andauernder, unter Umständen allerdings sehr schwacher Strom nothwendig, der nur geliefert wird, wenn die Leitung geschlossen und eine passende electromotorische Kraft eingeschaltet ist. Diese schwachen Stromreste werden im Folgenden vernachlässigt werden können; dagegen sind wir genöthigt, um den thatsächlichen Verhältnissen einigermaassen näher zu kommen, die Electrode, falls wir ihr Verhalten durch einen längeren Zeitraum betrachten wollen, immer in einer geschlossenen Leitung befindlich anzunehmen, weil nur dann die localen Wirkungen als ausgeschlossen gelten dürfen. Aber auch in diesem Falle gilt die Annäherung an die vollkommene Polarisirbarkeit immer nur bis zu einer gewissen, oft recht kleinen Grenze von E, da bei beliebig gesteigerter Menge der durch die Electrode gehenden Electricität, also bei einem dauernden Strome, der Zustand der Electrode schliesslich immer von E unabhängig wird. Wir betrachten daher ausschliesslich die Vorgänge innerhalb der Grenze der vollkommenen Polarisation, welche durch die Bedingung charakterisirt werden können, dass die durch einen Polarisationsstrom durch die Electrode getriebene Electricitätsmenge E durch den sogenannten Depolarisationsstrom wieder vollständig zum Vorschein kommt.

Die einzige Variable des Zustandes: die durch die Electrode hindurchgegangene Electricitätsmenge E wollen wir als die „Ladung“ der Electrode bezeichnen, ohne damit etwas über eine Aehnlichkeit der Electrode mit einem electrostatischen Condensator aussagen zu wollen. Insbesondere soll dadurch nichts über einen Zusammenhang von E mit der Menge der an beiden Seiten der Electrodenfläche lagernden, durch die Potentialdifferenz bedingten, freien Electricitäten behauptet werden.

Der Nullpunkt von E ist von vornherein ganz willkürlich wählbar, es bieten sich aber für ihn als besonders geeignet zwei in der Natur ausgezeichnete Zustände dar: einmal der schon oben beschriebene Zustand der natürlichen Potentialdifferenz, der in der Natur immer hergestellt werden kann, dann aber auch derjenige Zustand der Electrode, in welchem die Potentialdifferenz $\varphi = 0$ ist. Wenn auch der letztere Zustand lange nicht mit der gleichen Sicherheit festgestellt werden kann, als jener, so ist er doch vollständig definirt, und wir wollen — lediglich aus Zweckmässigkeitsrücksichten, die später hervortreten werden — den Anfangspunkt von E in diesen Zustand verlegen, d. h. wir wollen festsetzen, dass dem Werthe $E = 0$ die Potentialdifferenz $\varphi = 0$ an der Electrode entspricht. Im übrigen lässt sich über die Abhängigkeit der Potentialdifferenz φ von der Ladungsmenge E von vornherein nur das Eine aussagen, dass für jeden stabilen Gleichgewichtszustand φ mit E zugleich wächst. Denn wenn eine kleine positive Electricitätsmenge aus dem Metall 1 in die Flüssigkeit 2 geht, wodurch E wächst, so darf $\varphi_1 - \varphi_2$ nicht abnehmen, weil sonst immer mehr Electricität nachströmen und dadurch die Bedingung des stabilen Gleichgewichts verletzt würde. Für kleine Werthe von E wird überdies φ proportional E sein.

Wir wollen aber unsere Betrachtungen noch etwas erweitern. Bisher haben wir die Grösse der Electrodenfläche stillschweigend als constant angenommen; die Untersuchung wird aber allgemeiner und im Hinblick auf das Lippmann'sche Capillarelectrometer interessanter, wenn wir dieselbe als veränderlich voraussetzen. Dann tritt noch eine zweite Variable des Systems auf: die Grösse der Electrodenfläche σ. Zugleich wird noch eine andere Aenderung zweckmässig. Eine einfache Ueberlegung zeigt nämlich, übereinstimmend mit der Erfahrung, dass die Beschaffenheit einer polarisirbaren Electrodenfläche von beliebiger Grösse nicht sowohl bestimmt ist durch die im ganzen hindurchgegangene Electricitätsmenge: die gesammte Ladung E, als vielmehr durch die auf die Flächeneinheit bezogene Ladung: die Dichtigkeit der Ladung, welche wir künftig mit e bezeichnen wollen. In einem Gleichgewichtszustande ist die Beschaffenheit der

Electrodenfläche an allen Stellen die gleiche, und daher die Ladungsdichte e gegeben durch die Gleichung:

$$\sigma . e = E. \tag{12}$$

Die Potentialdifferenz φ ist dann eine bestimmte Function von e, und für $e = 0$ ist auch $\varphi = 0$.

Wenn also die nämliche Electricitätsmenge δE hintereinander durch zwei polarisirbare Electroden mit verschiedenen Oberflächen hindurchgeht, so verhalten sich die entsprechenden Dichtigkeitsänderungen δe umgekehrt wie die Grössen der Oberflächen, und es kann demnach durch die Herstellung geeigneter Flächen das Verhältniss der entsprechenden Aenderungen $\delta \varphi$ der Potentialdifferenzen unter jede Grenze herabgedrückt werden. Dieser Umstand wird bekanntlich benutzt bei dem Lippmann'schen Capillarelectrometer, wo die obere Hg-Fläche so klein gegen die untere angenommen ist, dass auf der letzteren die Ladungsdichte als wesentlich constant gelten darf und daher auch die entsprechende Potentialdifferenz immer der natürlichen zwischen dem Quecksilber und der Säure bestehenden Potentialdifferenz gleichzusetzen ist.

Untersuchen wir nun weiter, wie sich der Zustand der Electrode ändert, wenn deren Oberfläche σ auf mechanischem Wege vergrössert wird. Wir wollen dabei zunächst annehmen, dass während dieses Vorgangs kein Strom durch die Electrode hindurchgeht, indem wir dieselbe isolirt halten — eine Zustandsänderung, die von Lippmann als „adiabatisch" bezeichnet wird. Wir haben hier also den Fall, der sich beim Capillarelectrometer verwirklicht. wenn wir die Oberfläche des oberen Quecksilbers entweder durch Verminderung des auf dem Meniscus lastenden Druckes oder durch Austropfenlassen von Quecksilber aus dem Capillarrohr vergrössern, während die äussere Leitung unterbrochen ist. Vor Beginn des Versuches besteht dann an beiden Quecksilberelectroden die natürliche Potentialdifferenz, sie befinden sich also auf dem nämlichen Potential.

Es fragt sich aber, wie die bei der Vergrösserung der Electrodenfläche frisch gebildeten Theile der Oberfläche sich im ersten Augenblick ihres Entstehens verhalten werden. Diese Frage kann nur durch die Erfahrung ent-

schieden werden; von vornherein liessen sich verschiedene Möglichkeiten vermuthen, von denen jedoch namentlich zwei vor allen anderen durch eine gewisse Wahrscheinlichkeit ausgezeichnet sind: die eine, dass die frisch gebildeten Theile der Oberfläche im ersten Augenblick gar keine Potentialdifferenz zeigen, die andere, dass sie sogleich die natürliche Potentialdifferenz zeigen; denn ausser diesen beiden Werthen der Potentialdifferenz ist bisher keiner bekannt, der in der Natur irgendwie ausgezeichnet wäre, und um einen solchen handelt es sich hier jedenfalls.

Würde nun die letztere Annahme zutreffen, so würden in dem von uns betrachteten Fall die neu gebildeten Theile der Electrodenfläche sogleich die nämliche Beschaffenheit besitzen, wie die schon vorhandene Oberfläche; dann könnte also die Vergrösserung der Oberfläche von gar keiner Veränderung der Potentialdifferenz begleitet sein, und es dürfte sich zwischen der oberen vergrösserten, bez. abtropfenden Quecksilberelectrode und der unteren unveränderlichen kein Unterschied der Potentiale ausbilden, geradeso wie das bei unpolarisirbaren Electroden wirklich der Fall ist.

Ist aber die erstere Annahme richtig, so muss sich ein solcher Potentialunterschied zeigen, da durch die neu hinzukommenden Oberflächentheile, in denen im ersten Augenblick die Potentialdifferenz 0 besteht, die Beschaffenheit der oberen Electrodenfläche jedenfalls geändert wird. Diese Folgerung ist nun in der That schon durch G. Lippmann experimentell bestätigt worden. Ferner muss sich der Potentialunterschied der beiden Quecksilberelectroden bei fortgesetztem, genügend raschem Abtropfen von der Geschwindigkeit des Abtropfens unabhängig erweisen, sobald nämlich die Oberflächenvergrösserung so schnell vor sich geht, dass die ganze Potentialdifferenz an der Tropfelectrode geradezu $= 0$ angenommen werden kann. Dies ist ebenfalls durch die Versuche von Quincke[1]), A. König[2]), Ostwald[3]) und zuletzt Paschen[4]) mit Hülfe seiner „Strahlelectroden" für viele

1) Quincke, Pogg. Ann. **153.** p. 161. 1874.
2) A. König, Wied. Ann. **16.** p. 35. 1882.
3) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **1.** p. 583. 1887.
4) F. Paschen, Wied. Ann. **41.** p. 42. 1890.

polarisirbare Electroden in so hinreichendem Maasse nachgewiesen worden, dass wir allgemein den Satz als bewiesen ansehen können: Bei einer Vergrösserung der Oberfläche einer isolirten, vollkommen polarisirbaren Electrode zeigen die frisch gebildeten Oberflächentheile im ersten Augenblick gar keine Potentialdifferenz, mithin die Ladungsdichte 0.

Bei nur einmaliger Vergrösserung der Oberfläche bleibt allerdings der veränderte Zustand immer nur kurze Zeit bestehen, da die neuen Oberflächentheile sich, trotz der Isolirung, durch die localen Molecularwirkungen bald wieder zur natürlichen Potentialdifferenz laden — ein Verhalten, was eine im strengen Sinne vollkommen polarisirbare Electrode nicht zeigen dürfte. Indess haben wir diesen Umstand schon oben berücksichtigt, und zur Eliminirung der localen Einflüsse angenommen, dass wir die Electrode, falls wir ihr Verhalten während einer längeren Zeit betrachten wollen, immer in einer geschlossenen Leitung befindlich annehmen. Dann werden die Bedingungen der vollkommenen Polarisirbarkeit thatsächlich sehr nahezu erfüllt sein, d. h. wir dürfen annehmen, dass, wenn die beiden Pole eines Capillarelectrometers metallisch verbunden sind, die Ladung der langsam[1]) vergrösserten Oberfläche zur natürlichen Potentialdifferenz gar nicht durch die localen Wirkungen, sondern ausschliesslich durch den in der Schliessung hervorgerufenen galvanischen Strom vollzogen wird.

Electroden, die bei einer Oberflächenvergrösserung keine Aenderung der Potentialdifferenz zeigen, müssen wir ganz von der Betrachtung ausschliessen. Dahin gehört z. B. der Fall, dass Quecksilber in eine Merkuronitratlösung tropft, weil hier die Ladung durch die localen Vorgänge so gut wie momentan erfolgt, — eine Erscheinung, die bekanntlich Pellat zu dem durch nichts gerechtfertigten Schluss verleitet hat, dass Metalle gegen Lösungen ihrer Salze gar keine Potentialdifferenz zeigen.[2])

Wenn die Vergrösserung der Electrodenfläche nicht „adiabatisch“, sondern bei irgend einer constanten Potentialdifferenz φ der Electrode stattfindet, was sich beim Capillar-

1) Da es sich hier nur um Gleichgewichtszustände handelt.

2) Vgl. z. B. Braun, Wied. Ann. **41.** p. 449. 1890.

electrometer durch Einschaltung einer constanten electromotorischen Kraft bequem erreichen lässt, so wird nach dem aufgestellten Satze zur Herstellung des electrischen Gleichgewichts ein Ladungsstrom erforderlich sein, der gerade hinreicht, um die neuen Theile der Oberfläche von der Potentialdifferenz 0 auf die Potentialdifferenz φ zu bringen. Nur in dem speciellen Falle, dass $\varphi = 0$, tritt bei einer Vergrösserung der Electrodenfläche kein Ladungsstrom auf. — Für eine Verkleinerung der Fläche müssen die analogen Sätze gelten.

Auf Grund der erhaltenen Resultate können wir nun allgemein angeben, wie gross die Ladung E ist, die einer vollkommen polarisirbaren Electrode mitgetheilt werden muss, um sie aus einem constanten Anfangszustande, der durch $\varphi = 0$ und $\sigma = 1$ charakterisirt sein möge, in irgend einen Zustand (φ, σ) zu bringen. Eine einfache Betrachtung zeigt, dass diese Ladung unabhängig ist von dem Wege der Zustandsänderung (Lippmann's „Erhaltung der Electricität") und immer gegeben ist durch:

$$E = \sigma . e, \tag{13}$$

wobei e die der Potentialfunction φ entsprechende Ladungsdichte vorstellt. Wir können z. B. zuerst die Oberfläche von 1 auf σ bringen bei constantem $\varphi = 0$ (Ladung: 0) und dann bei constanter Oberfläche σ die Potentialdifferenz verändern (Ladung: σe), oder wir können auch zuerst bei constantem $\sigma = 1$ die Potentialdifferenz von 0 auf φ bringen (Ladung: e) und dann bei constantem φ die Oberfläche verändern (Ladung: $(\sigma - 1) e$).

Die gefundene Gleichung (13) ist dieselbe, wie die oben für den specielleren Fall einer constanten Oberfläche aufgestellte: (12). (Hätten wir als Nullpunkt der Ladung E nicht den Zustand $\varphi = 0$ gewählt, so würden wir hier statt (13) eine etwas complicirtere Gleichung gefunden haben, wenn wir anders nicht die Bedingung aufgeben wollten, dass φ allein von e abhängt. Auf diesem Umstand beruht die Zweckmässigkeit unserer Wahl des Nullpunktes von E).

Nun wollen wir die allgemeine Gleichgewichtsbedingung (I) auf die Veränderung unseres Systems anwenden, die eintritt, wenn die positive Electricitätsmenge δE von einer

27*

Stelle 1 im Inneren des Metalls zu einer Stelle 2 im Inneren der homogenen Lösung übergeht, und zugleich die Oberfläche der Electrode durch mechanische Kräfte um $\delta\sigma$ vergrössert wird. Die zu berechnenden Veränderungen beziehen sich in diesem Fall ausschliesslich auf die Stellen 1 und 2 im Inneren der Leiter und auf die Electrodenfläche.

Für erstere können wir unmittelbar die Resultate früherer Berechnungen benützen. Wenn an der Stelle 1 innerhalb des Metalls die Electricitätsmenge δE verschwunden ist, so dürfen wir annehmen, dass gleichzeitig von derselben Stelle die entsprechende Menge Metallionen fortgeführt und an der Grenze des Metalls abgesetzt ist; denn der Unterschied, welcher durch die Abweichung dieser Annahme von der, dass die Electricität im Metall ohne die Ionen wandert, herbeigeführt wird, ist offenbar nur ein formeller. Wir dürfen also als das auf die Stelle 1 bezügliche Glied in die Gleichung (I) setzen:

$$-\varphi_1\,\delta E - \frac{\delta E}{\mathfrak{a}\,\varepsilon} f_1,$$

worin alle Zeichen die nämliche Bedeutung haben, wie die entsprechenden in der Gleichung (11).

Ferner haben wir für den entsprechenden Ausdruck an der Stelle 2 im Inneren der Lösung:

$$\varphi_2\,\delta E \pm \frac{\delta E}{\varepsilon}(f + \vartheta \log C_2')\frac{C_2'\,v'}{\mathfrak{a}'\,C_2'\,v' + \mathfrak{a}''\,C_2''\,v'' + \cdots} \pm \cdots$$

worin alle Zeichen die nämliche Bedeutung haben, wie die entsprechenden in der Gleichung (8). Die Anzahl und die Natur der gelösten Stoffe ist dabei völlig unbeschränkt, wenn sie nur alle vollständig in ihre Ionen dissociirt sind.

Was aber die Aenderung der freien Energie $(U - \vartheta S)$ in der Grenzschicht der beiden Leiter betrifft, — wir wollen sie kurz mit F bezeichnen —, so wissen wir darüber zunächst nur, dass sie aus 3 Theilen besteht: dem electrostatischen, dem molecularen (thermodynamisch-chemischen) und dem electromolecularen Theil, entsprechend den drei darauf bezüglichen Energiearten. Die freie Energie electrostatischen Ursprungs wird unmittelbar ausgedrückt durch die Energie (das Selbstpotential) aller in der Grenzschicht befindlichen freien Electricitäten, deren Werth einmal von der Menge

und dann auch wesentlich von der Lagerung dieser Electricitäten abhängt. Die gesuchte Aenderung ist gegeben durch $\Sigma \varphi\, \delta \eta$, wobei η die freie Electricität in irgend einem Raumelement der Grenzschicht bezeichnet. Es lässt sich aber weder über die Grösse, noch über die Aenderung der η etwas sicheres aussagen. Dass die freien Electricitäten auf zwei in constanter Entfernung befindlichen geometrischen Flächen gelagert sind, ist eine für angenäherte Betrachtungen sehr bequeme, aber für eine genauere Rechnung sehr unwahrscheinliche Annahme. Immerhin wird man soviel sagen können, dass die electrostatische Energie der Grenzschicht, da ihre Dicke sehr gering und ihre Beschaffenheit überall dieselbe ist, proportional der Grösse der Oberfläche σ sein wird. Dies gilt jedenfalls auch von den beiden anderen, dem molecularen und dem electromolecularen Theil der freien Energie der Grenzschicht, sodass wir immer schreiben können:

$$F = \sigma f, \tag{14}$$

wobei f, die gesammte freie Energie der Oberflächeneinheit, nur von der Ladungsdichte e abhängt, durch welche ja die ganze Beschaffenheit der Grenzschicht bestimmt ist.

Demnach lautet die Bedingung (I) des electrischen Gleichgewichts hier:

$$\left\{\begin{aligned} &(\varphi_2-\varphi_1)\,\delta E - \frac{\delta E}{\mathfrak{a}\,\varepsilon} f_1 \pm \frac{\delta E}{\varepsilon}\left(f' + \vartheta \log C_2'\right) \frac{C_2' v'}{\mathfrak{a}' C_2' v' + \mathfrak{a}'' C_2'' v'' + \cdots} \\ &\qquad \pm \cdots + \delta F + A = 0. \end{aligned}\right. \tag{15}$$

Die bei der Vergrösserung der Oberfläche um $\delta\sigma$ geleistete äussere Arbeit (positiv, wenn die äusseren Kräfte überwunden werden) ist:

$$A = -\,T\,\delta\sigma,$$

wenn T die Capillarspannung pro Längeneinheit bedeutet.

Ferner haben wir aus der Gleichung (14):

$$\delta F = f\,\delta\sigma + \sigma \frac{df}{de}\,\delta e.$$

Setzen wir hierin für $\sigma\delta e$ den aus der Variation von (13) hervorgehenden Werth:

$$\sigma\,\delta e = \delta E - e\,\delta\sigma,$$

so wird:

$$\delta F = \frac{df}{de}\,\delta E + \left(f - e\frac{df}{de}\right)\delta\sigma$$

und die Gleichung (15) enthält nur mehr die unabhängigen Variationen δE und $\delta \sigma$. Ihre Coëfficienten $= 0$, und $\varphi_1 - \varphi_2 = \varphi$ gesetzt, ergibt die beiden Gleichgewichtsbedingungen:

$$(16) \qquad - \frac{f_1}{\mathfrak{a}\,\varepsilon} \pm \frac{f' + \vartheta \log C_2'}{\varepsilon} \cdot \frac{C_2' v'}{\mathfrak{a}' C_2' v' + \mathfrak{a}'' C_2'' v'' + \cdots} \pm \cdots + \frac{d f}{d e} = \varphi,$$

$$(17) \qquad f - e \frac{d f}{d e} = T,$$

woraus sich die Potentialdifferenz φ und die Capillarconstante T berechnen liessen, falls f als Function der Ladungsdichte e bekannt wäre. Durch Differentiation der beiden Gleichungen nach e erhält man weiter:

$$\frac{d^2 f}{d e^2} = \frac{d \varphi}{d e}, \qquad - e \frac{d^2 f}{d e^2} = \frac{d T}{d e}$$

und daraus:

$$\frac{d T}{d e} = - e \frac{d \varphi}{d e},$$

oder, da T durch φ bestimmt ist:

$$(18) \qquad \frac{d T}{d \varphi} = - e,$$

die bekannte Lippmann-Helmholtz'sche Gleichung, welche die Abhängigkeit der Capillarspannung von der Potentialdifferenz mit der Ladungsdichte in Zusammenhang bringt.

Wenn also, wie beim Lippmann'schen Capillarelectrometer, durch Einschaltung einer gewissen electromotorischen Kraft in die Schliessung ein Maximum der Oberflächenspannung erzeugt wird, so ist hierfür $e = 0$, und mithin auch $\varphi = 0$, d. h. die Potentialdifferenz am Quecksilbermeniscus verschwindet, und die eingeschaltete electromotorische Kraft ist gleich und entgegengesetzt der natürlichen Potentialdifferenz an der grösseren Oberfläche zwischen Quecksilber und Schwefelsäure.

Um die polarisirte Electrodenfläche aus diesem Maximalzustand wieder in den natürlichen Zustand zu bringen, muss man den Ladungsstrom in der Richtung vom Quecksilber zur Säure durch sie hindurchgehen lassen. Dann wird also e positiv, und, da nun die Oberflächenspannung abnimmt ($d T < 0$), nach der letzten Gleichung $d \varphi > 0$, also φ positiv, wie es auch wegen des stabilen Zustandes sein muss (p. 415), d. h. im natürlichen Zustande ist Quecksilber positiv gegen Schwefelsäure.

Im allgemeinen kann man, da nun die Grössen φ, T und vermöge der letzten Gleichung auch e der Beobachtung zugänglich sind, die freie Energie f der Oberflächeneinheit berechnen; es ist nämlich aus (16) und (17):

$$(19) \quad f = T + e\varphi + \frac{e f_1}{\mathfrak{a}\, \varepsilon} \mp \frac{e}{\varepsilon} \cdot \frac{(f' + \vartheta \log C_2') \cdot C_2' v'}{\mathfrak{a}' C_2' v' + \mathfrak{a}'' C_2'' v'' + \cdots} \mp \cdots,$$

wobei T und φ ihrerseits noch von e abhängig sind.

Ein specieller Fall einer vollkommen polarisirbaren Electrode ist der, dass die Beschaffenheit der Grenzschicht, also auch die Potentialdifferenz, verschwindend wenig oder gar nicht von der Ladungsdichte e abhängt. Dann ergibt sich aus (16) und (17):

$$\varphi = -\frac{f_1}{\mathfrak{a}\, \varepsilon} \pm \frac{f' + \vartheta \log C_2'}{\varepsilon} \cdot \frac{C_2' v'}{\mathfrak{a}' C_2' v' + \mathfrak{a}'' C_2'' v'' + \cdots} \pm \cdots,$$

$$f = T.$$

Hier lagern sich also die mechanische und die electrische Wirkung einfach übereinander.

Eine solche Electrode ist natürlich zugleich unpolarisirbar, aber dieser Fall ist nicht der allgemeine, im vorigen Paragraphen behandelte Fall unpolarisirbarer Electroden, weil wir dort nicht absolute Unveränderlichkeit der Electrodenfläche voraussetzten, sondern noch Concentrationsänderungen an der Electrode als möglich zuliessen. Diese Concentrationsänderungen schafften wir dann allerdings durch einen Diffusionsvorgang wieder fort, allein einen solchen Vorgang dürfen wir hier nicht annehmen, da er eine Veränderung an der Electrodenfläche bedeutet, die unabhängig von der Ladung e erfolgt, und daher der zu Grunde gelegten Definition einer vollkommen polarisirbaren Electrode widerspricht.

Wir haben also hier auch einen Specialfall unpolarisirbarer Electroden, er wird verwirklicht durch eine metallische Electrode in einer Lösung, welche die Ionen desselben Metalles enthält mit der weiteren besonderen Eigenschaft, dass die Beweglichkeit aller übrigen Ionen in der Lösung verschwindend klein ist gegen die der Metallionen, oder mit anderen Worten, dass die Leitung der Electricität durch die Lösung ausschliesslich durch die Ionen des Electrodenmetalles besorgt wird. Denn dann bleibt thatsächlich die

Electrodenfläche völlig unverändert, weil die aus der Electrode in die Lösung tretenden Metallionen gerade in gleicher Anzahl weiter in die Lösung hineinwandern. Dann ist allein die Beweglichkeit der Metallionen (v') von 0 verschieden, während alle anderen Beweglichkeiten (v'', v''', ...) = 0 sind. Es ergibt sich dann aus der vorletzten Gleichung:

$$\varphi = -\frac{f_1}{\mathfrak{a}\,\varepsilon} + \frac{f' + \vartheta \log C_2'}{\mathfrak{a}\,\varepsilon}$$

in vollkommener Uebereinstimmung mit der allgemeinen Gleichung (11) für unpolarisirbare Electroden, da die gestrichenen Grössen hier gleichbedeutend sind mit den ungestrichenen Grössen dort.

§ 8. Vergleich mit den Theorien von G. Lippmann, H. von Helmholtz und E. Warburg.

Am nächsten der hier entwickelten Theorie steht diejenige von Lippmann[1]), welche ebenfalls zu der Gl. (18) führt[2]), in der die entsprechenden Grössen genau die von uns benutzte Bedeutung haben. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich jedoch in dem Werthe der freien Energie der Flächeneinheit: f (die übrigens von Lippmann als „totale innere Energie" bezeichnet wird, wiewohl er ihr thatsächlich die Eigenschaften der freien Energie beilegt). Der von Lippmann[3]) für sie angegebene Ausdruck: $T + e\varphi$ ist mit dem unsrigen (19) identisch bis auf die letzten Glieder. Dieser Unterschied rührt daher, dass Lippmann denjenigen Theil der frei verwandelbaren Arbeit ausser Betracht gelassen hat, welcher durch den Uebergang der Electricität aus dem Inneren des Metalles in das Innere des Electrolyten an und für sich, noch ganz abgesehen von den Vorgängen in der Grenzschicht, bedingt wird. Die betreffenden Glieder bedeuten, dass eine Potentialdifferenz auch dann vorhanden sein kann, wenn die Grenzschicht durch eine hindurchgehende Electricitätsmenge gar nicht verändert wird, wie das that-

1) Lippmann, Ann. de chim. et de phys. (5) **5**. p. 515. 1875.
2) Lippmann, l. c. p. 520.
3) Lippmann, l. c. p. 518.

sächlich in dem am Schlusse des vorigen Paragraphen beschriebenen speciellen Falle eintritt.

In der Theorie von H. von Helmholtz[1]) wird diesen Gliedern Rechnung getragen; denn es findet sich dort das Glied $k_m - k_f$, d. h. die Differenz der galvanischen Werthe[2]) des metallischen und des flüssigen Leiters, oder diejenige frei verwandelbare Arbeit, welche beim Uebergang der Electricitätseinheit aus dem Inneren des Metalles in das Innere der Flüssigkeit von den Anziehungskräften der leitenden Substanzen geleistet wird. In unserer Theorie treten hierfür die Werthe auf:

$$k_m = -\frac{f_1}{\mathfrak{a}\,\varepsilon},$$

$$k_f = \mp \frac{f' + \vartheta \log C_2'}{\varepsilon} \cdot \frac{C_2' v'}{\mathfrak{a}' C_2' v' + \mathfrak{a}'' C_2'' v'' + \cdots} \mp \cdots$$

Dagegen enthält die Theorie von H. von Helmholtz noch einen Satz, welcher der hier entwickelten fremd ist, nämlich den, dass die durch die Electrode in der Richtung zum Electrolyten hindurchgeflossene positive Electricitätsmenge, hier als Ladung E bezeichnet, gleich ist der Menge freier positiver Electricität, welche im Metall längs der Grenzfläche angehäuft ist, und der eine gleich grosse negative Electricitätsmenge im Electrolyten gegenüber liegen muss. Durch diesen Satz, der sich ohne weiteres auch der hier aufgestellten Theorie einfügen liesse, würde der Vorgang der Polarisation sich der Ladung eines electrostatischen Condensators noch vollständiger analog gestalten; allein er ist doch keine nothwendige Voraussetzung für die Grundgleichungen der Theorie.

Auch E. Warburg[3]) hat ihn nicht in seine Theorie aufgenommen, damit zugleich aber auch den anderen von mir oben (p. 418) eingeführten Satz fallen lassen, dass bei einer Vergrösserung der isolirten Electrode die frisch ge-

---

1) H. v. Helmholtz, Monatsber. d. Berl. Acad. 3. Nov. 1881; Wied. Ann. **16.** p. 31. 1882.

2) H. von Helmholtz, Monatsber. d. Berl. Acad. 11. März 1880; Wied. Ann. **11.** p. 748. 1880.

3) E. Warburg, Wied. Ann. **41.** p. 1. 1890.

bildeten Theile der Oberfläche im ersten Augenblicke gar keine Potentialdifferenz aufweisen. Infolge dessen fehlt in der Warburg'schen Theorie auch der Satz, dass dem Maximum der Capillarspannung die Potentialdifferenz 0 entspricht; dieselbe lehrt überhaupt nicht die Potentialdifferenz an einer einzelnen Electrode kennen, sondern behandelt nur die Summe der Potentialdifferenzen an beiden Electroden, deren eines Glied: die Potentialdifferenz an der grossen Electrodenfläche, constant gleich der natürlichen Potentialdifferenz Hg | Säure ist.

Dagegen hat Warburg für die Specialisirung der Vorstellungen in anderer Weise Ersatz geschaffen, indem er die an der Electrodenfläche durch die Polarisation bewirkten Veränderungen auf Concentrationsänderungen der Lösung, nämlich auf die Menge des an dieser Fläche lagernden gelösten Quecksilbersalzes zurückführt. Jede positive Electricitätsmenge, die durch die Electrode in der Richtung zum Electrolyten geht, vermehrt die Menge dieses Salzes nach dem Faraday'schen Gesetz in bestimmter angebbarer Weise und ruft dadurch eine entsprechende Vergrösserung der Potentialdifferenz hervor. Bei einer mechanischen Vergrösserung der Oberfläche enthalten die frisch gebildeten Oberflächentheile im ersten Augenblick kein Quecksilbersalz; dasselbe wird erst mit der Zeit gebildet, entweder, wenn die Leitung geschlossen ist, durch einen Ladungsstrom oder, bei Isolirung, durch locale chemische Wirkungen. Daher spielt in der Theorie von Warburg die Oberflächendichtigkeit Γ des Quecksilbersalzes ganz dieselbe Rolle, wie in der meinigen die electrische Ladungsdichte e. Zwischen beiden Grössen besteht nach dem Faraday'schen Gesetz eine einfache lineäre Relation, und da ausserdem für $e = 0$ auch $\Gamma = 0$ (frischgebildete Oberfläche), so haben wir directe Proportionalität:

$$e = \frac{\Gamma}{\alpha}, \tag{20}$$

wobei α der Werth ist, den Γ für $e = 1$ hat, also das electrochemische Aequivalent des Quecksilbersalzes. Dann ergibt sich aus (18):

$$\frac{\Gamma}{\alpha} = -\frac{d\,T}{d\,\varphi},$$

d. i. die Warburg'sche Gleichung (17), in der nur σ statt T und $-dy$ statt $d\varphi$ steht.

Wie man sieht, ist sowohl die von H. von Helmholtz als auch die von E. Warburg aufgestellte Theorie mit der meinigen verträglich; sie sind es aber nicht untereinander. Denn nach der Warburg'schen Theorie ergibt sich die Menge der längs der Electrodenfläche angehäuften freien Electricität als sehr viel kleiner, ja von ganz anderer Grössenordnung als nach der Helmholtz'schen Theorie. Dass sich überhaupt freie Electricität an beiden Seiten der Electrodenfläche befindet, folgt mit Nothwendigkeit aus der dort herrschenden Potentialdifferenz; doch hängt ihre Menge, bei gegebener Potentialdifferenz, ebenso wie die durch sie bedingte electrostatische Energie: ihr Selbstpotential, noch von ihrer Lagerung ab, über die nichts mit Bestimmtheit bekannt ist. In der Helmholtz'schen Theorie ergibt sich die Dichtigkeit e der electrischen Flächenbelegung auf der Seite des Metalles direct aus Gl. (18); dagegen hat in der Warburg'schen Theorie diese selbe Zahl e nach der Gl. (20) die Bedeutung der electrischen Ladung der Quecksilberionen, welche in dem längs der Flächeneinheit der Electrode lagernden gelösten Quecksilbersalz von der Masse Γ enthalten sind. Diese Electricitätsmenge tritt aber gar nicht als freie Electricität auf, weil das Salz auch die entsprechenden negativen Ionen enthält. Da nun aber freie Electricität nothwendig vorhanden sein muss und solche im Electrolyten nur durch überschüssige Ionen einer Art dargestellt werden kann, so wird man nach der Warburg'schen Theorie schliessen müssen, dass in dem gelösten Quecksilbersalz die Zahl der positiven die der negativen Ionen nicht genau electrisch neutralisirt, sondern dass noch einige überschüssige (negative) Ionen vorhanden sind, jedoch nur in sehr geringer Anzahl gegen alle übrigen, da sie nur eine secundäre Rolle spielen sollen, und folglich mit einer viel geringeren Ladung als e behaftet. Infolge dessen muss nach der Warburg'schen Theorie die freie Electricität in der Lösung sich auf bedeutend grössere Entfernungen vom Quecksilber hin erstrecken, als nach der Helmholtz'schen Theorie, für die bekanntlich Lippmann[1])

1) Lippmann, Journ. de phys. (2) 2. p. 113. 1883.

den Abstand der beiden entgegengesetzten Flächenbelegungen zu $^1/_{35\,000\,000}$ mm berechnet hat. Eben deshalb ist nach der Theorie von Warburg das Selbstpotential der an der Electrodenfläche gelagerten freien Electricität verschwindend klein gegen den Werth, welchen dasselbe nach der Helmholtz'schen Theorie besitzt.

Eine Entscheidung dieser Fragen wird sich nicht ohne ein specielleres Eingehen auf die Vorgänge in der Grenzschicht zwischen Metall und Lösung ermöglichen lassen, das in dieser Untersuchung grundsätzlich vermieden werden sollte.

Berlin, Juli 1891.

II. *Ueber die Wärmeleitung der Gase;*
von A. Winkelmann.

(Fortsetzung von p. 205.)

II. Theil.

Bestimmung der absoluten Werthe der Wärmeleitung.

§ 8. Die Apparate und die Methode der Untersuchung.

Da für Glasapparate eine genaue Ausmessung der Dimensionen mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, habe ich mich bei der Bestimmung der absoluten Werthe der Wärmeleitung Metallapparate bedient, die aber in mehrfacher Hinsicht von jenen unterschieden waren, welche ich bei der ersten Bestimmung dieser Art im Jahre 1875 benutzte. Damals[1]) wurde nach dem Vorgange Stefan's[2]) ein hohler Metallcylinder als Luftthermometer verwendet; dieser Cylinder befand sich in einem zweiten Cylinder in solcher Lage, dass der Abstand beider Cylinder an allen Stellen der gleiche war. Die Befestigung des inneren Cylinders wurde durch ein Glasrohr bewirkt, das durch zwei Kautschukpfropfen in beiden Cylindern festgehalten wurde. Das Glasrohr war zweimal umgebogen und mündete dann in ein Gefäss mit Quecksilber. Wird der ganze Apparat in Eis eingesetzt, so steigt infolge der allmählichen Abkühlung des inneren Cylinders das Quecksilber in das Glasrohr auf und hieraus lässt sich die Abkühlungsgeschwindigkeit des inneren Cylinders berechnen. Um den Einfluss der Glasleitung und Strahlung zu eliminiren, wurde der gleiche innnere Cylinder in zwei verschiedenen äusseren Cylindern abgekühlt. Bezeichnet

h die Höhe des inneren Cylinders,

r den Radius „ „ „

H_1, resp. H_2 die Höhen der äusseren Cylinder,

R_1, resp. R_2 „ Radien „ „ „

s die mittlere Strahlungsconstante pro Flächen-, Zeit- und Temperaturdifferenzeinheit,

gl die Wärmeleitungsconstante des Glases,

---

1) Winkelmann, Pogg. Ann. **156.** p. 502. 1875.

2) Stefan, Wien. Ber. **65.** p. 45. 1872.

l die Wärmeleitungsconstante der Luft,

v_1, resp. v_2 die Abkühlungsgeschwindigkeit, wenn der innere Cylinder sich in dem Cylinder 1, resp. 2, befindet,

W den Wasserwerth des inneren Cylinders,

so hat man:

$$(4)\qquad W.v_1 = l.f(r, h, R_1, H_1) + s.\varphi(r, h) + gl.\psi\left(q, \frac{H_1 - h}{2}\right),$$

wo q den Querschnitt des Glases bedeutet und f, φ, ψ Functionen bezeichnen, deren Bedeutung unmittelbar klar ist. Ebenso ist:

$$(5)\qquad W.v_2 = l.f(r, h, R_2, H_2) + s.\varphi(r, h) + gl.\psi\left(q, \frac{H_2 - h}{2}\right).$$

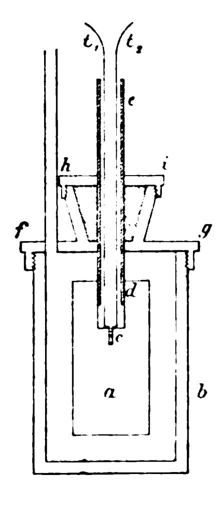
Es wurde nun damals vorausgesetzt, dass bei der Subtraction dieser beiden Gleichungen die Grösse der Strahlung und Glasleitung eliminirt werde. Wie die vorstehenden Gleichungen zeigen, ist diese Voraussetzung nicht streng richtig. Die Strahlung ist zwar in beiden Fällen gleich gross, nicht aber die Glasleitung, da letztere auch von dem Abstand des inneren Cylinders von dem äusseren abhängt und die Grössen — nämlich $(H_1 - h)/2$, resp. $(H_2 - h)/2$ — in beiden Fällen nicht gleich sind. Ich habe mich deshalb zunächst bemüht, diese, wenn auch nur kleine Ungenauigkeit zu vermeiden.

Ferner enthält der innere Cylinder einen Kautschukpfropfen; hierdurch wird der Wasserwerth des inneren Cylinders in einer schwer zu übersehenden Weise vergrössert. Die Wärmeleitungsfähigkeit des Kautschuks ist nach Forbes[1]) nur $0{,}0_489$, bezogen auf cm, g und sec., also sehr gering; bei der allmählichen Abkühlung des inneren Cylinders wird auch der Pfropf an der Abkühlung theilnehmen, aber hinter der Temperatur des inneren Cylinders zurückbleiben, sodass die Wärmemenge, welche derselbe während der Beobachtung abgibt, sich nicht genau bestimmen lässt. Bei den damaligen Versuchen ist auf den Wasserwerth des Pfropfens überhaupt keine Rücksicht genommen. Um die hierin liegende Ungenauigkeit zu umgehen, wurde die Anwendung des Kautschukpfropfens bei dem inneren Cylinder jetzt vermieden.

---

1) Forbes, Landolt-Börnstein, Physikal.-chemische Tabellen. p. 196. 1883.

Endlich wird durch die Benutzung des inneren Cylinders als Luftthermometer in die Beobachtung ein Factor eingeführt, der, abgesehen von einem grossen Zeitaufwand, nothwendig eine weitere Unsicherheit mit sich bringt. Es ist nämlich erforderlich, die Höhe des Quecksilbers in dem Glasrohr zu kennen, wenn der innere Cylinder die Temperatur des Bades, also 0°, angenommen hat. Diese Höhe ist von dem jeweiligen Barometerstand abhängig und muss den Veränderungen des letzteren entsprechend in die Rechnung eingeführt werden. Um auch dies zu vermeiden, habe ich jetzt zuerst eine Temperaturmessung des inneren Cylinders auf thermoelectrischem Wege angewandt und dann mit Hülfe von Quecksilberthermometern die Temperatur bestimmt. Die thermoelectrische Untersuchung wurde zu dem besonderen Zwecke durchgeführt, um dem Einwand näher zu treten, dass die Temperaturangaben, welche durch Luft- oder Quecksilberthermometer gemacht werden, gegenüber den thatsächlichen Temperaturen der Oberfläche des in Frage stehenden Körpers zurückbleiben.



Die benutzten Apparate hatten daher folgende Einrichtung. Der innere massive Kupfercylinder *a* (s. Figur) ist oben 2 cm tief ausgebohrt; die Oeffnung hat einen Durchmesser von 1 cm. In dem Boden der Ausbohrung bei *c* ist ein Thermoelement t_1, t_2 eingelöthet, dessen Drähte durch das Glasrohr *de* nach oben geführt sind. Das Thermoelement bestand aus Kupfer und Neusilber; der Kupferdraht hatte einen Durchmesser von 0,2 mm, der Neusilberdraht einen solchen von 0,3 mm. Der Cylinder *a* wird durch ein dünnwandiges Glasrohr *de*, welches durch Siegellack in *a* festgekittet wird (etwa 0,8 cm tief), getragen; andererseits wird dies Rohr durch den Deckel *fg* des äusseren Cylinders *b* mit Hülfe eines Kautschukpfropfens, der durch eine Ueberwurfsschraube *hi* fest gepresst wird, gehalten. Um dem inneren Cylinder die richtige Lage in dem äusseren Cylinder zu

geben, wird in den äusseren Cylinder zunächst ein Metallring *m l* (unten gezeichnet) gelegt, der im Inneren eine solche Vertiefung hat, dass die Dicke an dieser Stelle gleich dem verlangten Abstand ist; durch den seitlich in die Höhe gehenden Rand, dessen Dicke ebenfalls gleich dem verlangten Abstand ist, wird der innere Cylinder bei seinem Einsetzen an seinem unteren Ende centrirt; an dem oberen Ende erfolgt die Centrirung durch das Glasrohr von selbst. Der Cylinder *a* und das Innere des Cylinders *b* waren vergoldet.

Nachdem das Thermoelement eingelöthet und der Ring mit dem inneren Cylinder in den äusseren Cylinder eingelegt war, wurde das Ganze soweit erwärmt, dass der Siegellack an der ausgebohrten Stelle des inneren Cylinders schmolz dann wurde der Deckel *fg*, welcher das Glasrohr in der gewünschten Höhe mit der fest angezogenen Ueberwurfsschraube schon enthielt, auf den äusseren Cylinder geschraubt und gleich darauf das Glasrohr auch an die Ueberwurfsschraube oberhalb dieser festgekittet. Das letztere geschah in der Absicht, um dem Glasrohr und damit dem inneren Cylinder eine constante Stellung, die durch den Kautschukpfropf allein nicht garantirt war, zu sichern. Nach erfolgter Abkühlung wurde der Apparat losgeschraubt, der Ring *lm* entfernt und ersterer wieder zusammengeschraubt. Der äussere Cylinder hatte an seinem oberen Ende eine Wandstärke von 4,5 mm; diese Endfläche war abgeschliffen und wurde mit wenig Fett an die innere Wand des Deckels mit Hülfe der Schraube fest angedrückt; hierdurch wurde ein vorzügliches Dichthalten des Apparates erzielt.

Zur Bestimmung der Dimensionen des Apparates diente folgendes Verfahren. Die Höhe *h* des inneren Cylinders wurde mit Hülfe eines Kathetometers, welches ein Mikroskop mit Fadenkreuz hatte, bestimmt. Zu dem Ende stellte man nach dem Vorschlage von Abbe auf eine dicke, horizontal orientirte Glasplatte eine Spitze, die einen ausgebohrten Fuss hatte, sodass sie nur mit einem schmalen Ring die Glasplatte berührte, und bestimmte die Stellung der Spitze mit Hülfe des Mikroskops. Dann wurde an die gleiche Stelle der Kupfercylinder und auf diesen die Spitze gestellt und wiederum abgelesen. Die Einstellung war hier viel ge-

nauer, als die Ablesung, und da letztere $^1/_{50}$ mm unmittelbar angab, so ist dies die Grenze der erreichten Genauigkeit. Um den Radius r des inneren Cylinders zu erhalten, wurde ein Verfahren angewandt, welches, von Himstedt[1]) beschrieben, darin besteht, dass man eine Schleife von sehr dünnem Papier um den Cylinder legt und durch eine Marke den Cylinderumfang festsetzt, der, dann durch eine Längenmessung bestimmt wird. Die innere Höhe H des äusseren Cylinders wurde in ähnlicher Weise wie bei dem inneren Cylinder gemessen, der Radius R dagegen durch eine Wägung ermittelt, indem der ganze Cylinder mit Wasser gefüllt, dann durch eine Glasplatte geschlossen und aus dem Gewicht das Volumen des Cylinders berechnet wurde. Man erhielt so die vier Grössen: r, h, R und H. Es waren dem Mechaniker die Maasse so angegeben, dass $R - r = (H - h)/2$ war. Die unmittelbare Beobachtung zeigte Abweichungen hiervon. Bei dem Apparat[2]) II wurde gefunden:

$$h = 6{,}3060 \text{ cm}, \quad r = 1{,}4061 \text{ cm}, \quad H = 7{,}0070 \text{ cm},$$
$$\text{Volumen} = R^2 \pi H = 67{,}456 \text{ ccm}.$$

Daraus $R = 1{,}7505$ cm.

Bildet man die Abstände, so findet man:

$$R - r = 0{,}3444 \text{ cm}$$
$$\frac{H - h}{2} = 0{,}3505 \text{ „}$$
$$\text{Differenz} = 0{,}0061 \text{ cm}.$$

Da in der Rechnung vorausgesetzt wird, dass diese Abstände gleich seien, so muss eine Ausgleichung stattfinden. Das Wesentliche für den Vorgang der Wärmeleitung ist der Abstand der beiden Cylinder und die Grösse ihrer Oberflächen; es wurde deshalb die Ausgleichung so vorgenommen, dass die Volumendifferenz der beiden Cylinder constant blieb. Diese Volumendifferenz ergibt sich aus den angegebenen Werthen unmittelbar. Setzt man den constanten Abstand des inneren und äusseren Cylinders gleich δ, so liefert die Gleichung:

1) Himstedt, Wied. Ann. **26.** p. 555. 1885.

2) Für den Apparat I kommen, wie später ersichtlich, nicht alle Dimensionen in Betracht.

$$(R-\delta)^2(H-2\delta).\pi = B.$$

wo B bekannt ist, die Grösse δ.

Auf diese Weise erhält man:

$$1)\quad \begin{aligned} h &= 6{,}3160 \text{ cm} \\ r &= 1{,}4050 \text{ „} \\ H &= 7{,}0070 \text{ „} \\ R &= 1{,}7505 \text{ „} \end{aligned} \qquad \delta = 0{,}3455 \text{ cm.}$$

Ebenso könnte man aus der Gleichung:

$$(r+\delta)^2(h+2\delta)\pi = C$$

δ berechnen; man findet:

$$2)\quad \begin{aligned} h &= 6{,}3060 \text{ cm} \\ r &= 1{,}4061 \text{ „} \\ H &= 6{,}9970 \text{ „} \\ R &= 1{,}7516 \text{ „} \end{aligned} \qquad \delta = 0{,}3455 \text{ cm.}$$

In beiden Fällen hat δ denselben Werth; für das Endresultat ist es dann fast gleichgültig, ob man das Werthsystem 1) oder 2) in die Rechnung einführt. Die Grösse, welche von den Dimensionen abhängt, hat die Form:

$$\frac{(h-2r)\,2\pi}{\log_{\text{nat.}} \dfrac{R\,(r+h)}{r\,(3R+h-2r)}}.$$

Diese wird mit dem Werthsystem 1) gleich 234,66
„ 2) „ 234,60

also nur ein Unterschied von 0,03 Proc.

Die Versuche wurden in der Art ausgeführt, dass zwei gleiche Kupfercylinder in zwei Apparaten befestigt waren; von diesen hatte der eine Cylinder an allen Stellen den gleichen Abstand von den Wandungen des äusseren Cylinders, während bei dem anderen Apparat nur der obere Abstand, um die Glasleitung ebenso gross wie bei dem ersten Apparat zu machen, die gleiche Grösse wie bei dem ersten Apparat hatte, im übrigen war der Abstand aber grösser. Es wurden dann beide Apparate mit der Quecksilberpumpe gleichzeitig verbunden und so mit der gleichen Gasentwickelung gefüllt und untersucht. Während der Untersuchung blieben die Apparate mit der Pumpe verbunden.

Die Dimensionen der Apparate, so weit sie hier in Betracht kommen waren folgende:

Apparat II.	Apparat I.
$h = 6{,}3160$ cm $r = 1{,}4050$ „ $H = 7{,}0070$ „ $R = 1{,}7505$ „ Abstand $= R - r = 0{,}3455$ cm.	Ein gleich grosser innerer Cylinder wie in Apparat II; der obere Abstand 0,3455 cm; im übrigen grösser.[1]

Apparat IV.	Apparat III.
$h = 6{,}3066$ cm $r = 1{,}9038$ „ $H = 7{,}0170$ „ $R = 2{,}2590$ „ Abstand $= R - r = 0{,}3552$ cm.	Ein gleich grosser innerer Cylinder wie in Apparat IV; der obere Abstand 0,3552 cm, im übrigen grösser.[2]

Hält man die Bezeichnungen, die im Anfang dieses Paragraphen angegeben sind, fest und fügt noch folgende Grössen hinzu:

	Apparat I	Apparat II
Abkühlungsgeschwindigkeit für Luft =	v_1	v_2
„ „ „ Wasserstoff	V_1	V_2

Wärmeleitungsfähigkeit der Luft l

„ „ des Wasserstoffs w,

so hat man für die Wärmeleitung der Luft die Gleichungen:

$$W.v_1 = l.f(r, h, R_1, H_1) + s.\varphi(r, h) + gl.\psi\left(q, \frac{H_1 - h}{2}\right), \tag{4}$$

$$W.v_2 = l.f(r, h, R_2, H_2) + s.\varphi(r, h) + gl.\psi\left(q, \frac{H_1 - h}{2}\right). \tag{5a}$$

Hierin ist in beiden Gleichungen das Argument von ψ dasselbe, weil der obere Abstand in beiden Apparaten gleich ist. Fasst man die beiden letzten Glieder zusammen und bezeichnet sie mit C, so hat man in einer kürzeren Schreibweise:

(6) $W.v_1 = l.f_1 + C,$ (7) $W.v_2 = l.f_2 + C,$

und ebenso für Wasserstoff:

(8) $W.V_1 = w.f_1 + C,$ (9) $W.V_2 = w.f_2 + C.$

Aus (6) und (7), resp. aus (8) und (9) folgt:

$$W(v_2 - v_1) = l.(f_2 - f_1),$$
$$W(V_2 - V_1) = w.(f_2 - f_1).$$

1) Der seitliche Abstand war angenähert 1,000 cm, der untere Abstand 1,65 cm, sodass, wenn der Apparat symmetrisch befestigt gewesen wäre, der Abstand nahezu 1 cm wäre.

2) Der seitliche und der untere Abstand waren angenähert die gleichen wie beim Apparat I.

Daher (10) $$\frac{w}{l} = \frac{V_2 - V_1}{v_2 - v_1} = n.$$

Das Verhältniss der Wärmeleitungsfähigkeit zweier Gase lässt sich also *ohne Kenntniss der Dimensionen der Apparate* bestimmen. Combinirt man (9) und (7), so erhält man:

(11) $$l = \frac{(V_2 - v_2)\, W}{(n-1) . f_2}.$$

Der absolute Werth l der Wärmeleitung ergibt sich daher, sobald die Dimensionen eines Apparates bekannt sind. Es ist[1]):

(12) $$f_2 = \frac{(h - 2r)\, 2\pi}{\log_{\text{nat.}} \frac{R_2\,(r+h)}{r\,(3R_2 + h - 2r)}}.$$

§ 9. **Versuche auf thermoelectrischem Wege.**

Nur mit den Apparaten I und II wurden die Beobachtungen auf thermoelectrischem Wege ausgeführt. — Als Galvanometer diente ein **Braun**'sches mit Glockenmagnet; statt des eisernen Ringes wurde zur vollständigeren Astasirung ein kleiner Magnet an der Glasröhre befestigt. Während die eine Löthstelle in dem inneren Cylinder des Apparates sich befand, wurde die andere, die mit einer kleinen Kupferplatte verbunden war, in Alkohol eingetaucht, der in Eis stand. Gleichzeitig tauchte ein feines Thermometer, welches das Thermoelement berührte, zur Controle in den Alkohol. Es zeigte diese Anordnung constantere Resultate, als wenn die zweite Löthstelle in Wasser oder Eis eingesenkt wurde.

Zunächst wurde der innere Cylinder, der mit dem Deckel des äusseren Cylinders bereits durch das Glasrohr verbunden war, für sich allein in Wasser eingetaucht und auf constanter Temperatur gehalten, um die Beziehung der Ablenkung des Galvanometers zur Temperaturdifferenz festzusetzen. Nur bei dem Apparat I war die Galvanometerablenkung, die bereits auf Bogen reducirt war, der Temperaturdifferenz der beiden Löthstellen proportional, bei dem Apparat II wuchs dagegen die Galvanometerablenkung etwas langsamer als die Temperaturdifferenz. Bestimmte man das Verhältniss von Galvanometerablenkung und Temperaturdifferenz, so

1) A. **Winkelmann**, Pogg. Ann. **156**. p. 508. 1875.

nahm dieses sehr nahe um 1 Proc. ab, wenn die Temperaturdifferenz von 10 auf 16° anstieg. Es wurde deshalb aus zahlreichen Beobachtungen eine Tabelle verfertigt, welche die Galvanometerablenkungen so zu corrigiren gestattete, dass sie der Temperaturdifferenz proportional wurden.

a) Luft. Im Folgenden ist eine Beobachtungsreihe für den Apparat I, als dieser Luft unter dem Drucke von 9,2 mm enthielt und in Eis eingetaucht war, vollständig wiedergegeben. Da sich häufig relativ starke Verschiebungen der Ruhelage des Magnets geltend machten, so war es nothwendig, diese häufig zu controliren, resp. von neuem zu beobachten; dies war der Grund, weshalb nicht ohne Unterbrechung die Beobachtung der Ablenkung fortgesetzt, sondern in constanten Zwischenräumen der Strom unterbrochen wurde, um die Ruhelage von neuem zu bestimmen. — In der folgenden Tabelle bezeichnet die erste Reihe die Zeit, zu welcher die Beobachtungen ausgeführt wurden; die zweite Reihe stellt die Galvanometerablenkungen, die mit Fernrohr und Scala beobachtet waren, reducirt auf Bogen, dar; die dritte Reihe gibt die gesuchte Grösse $v \cdot \log e$.

Apparat I; Luft; Druck 9,2 mm.

Zeit in Secunden	Galvanometer-ablenkung	$v \cdot \log e$
0	436,1	
840	348,7	$0,0_3 1157$
870	346,3	51
900	342,9	60
930	340,3	58
960	337,6	58
1080	327,0	1158
1110	324,1	61
1140	322,4	51
1170	319,6	54
1200	316,8	57
1320	306,7	1158
1350	304,4	56
1380	301,8	58
1410	299,5	57
1440	297,5	54
1560	287,0	1165
1590	284,7	65
1620	282,7	62
1650	281,3	54
	Mittel	$0,0_3 1157$

Temp. 6,76°.

Die Berechnung ergibt sich aus folgendem Beispiel; der sechste Werth für $v.\log e = 0{,}0_3 1158$ wurde berechnet aus:

$$\frac{\log 436{,}1 - \log 327{,}0}{1080}.$$

Da die erste Ablesung zur Zeit 0 in jeden der folgenden Werthe eingeht, ist es nothwendig, diese möglichst exact zu bestimmen; es ist dies dadurch erleichtert, dass man unmittelbar vorher und nachher die Ruhelage des Magnets ermitteln kann.

Für die Bestimmung der Temperatur, auf welche sich der Mittelwerth von $v.\log e$ bezieht, ist die Bemerkung nothwendig, dass einer Ablenkung von 27,7 Theilstrichen eine Temperaturdifferenz von 1° entspricht. Bezeichnet man die Temperaturen, die der Reihe nach beobachtet werden, mit $\tau_0, \tau_1 \ldots \tau_n$, so ist die Mitteltemperatur τ, auf welche sich der berechnete Mittelwerth von $v.\log e$ bezieht, durch die Gleichung[1]):

$$(13) \qquad \tau = \frac{n\tau_0 + \tau_1 + \tau_2 \cdots + \tau_n}{4n}$$

gegeben und nach dieser ist die angegebene Temperatur 6,76° berechnet.

Die Schwankungen, welche die Werthe von $v.\log e$ zeigen, sind fast ausschliesslich auf Veränderungen der Ruhelage des Magnets zurückzuführen.

Ebenso wie bei dem mitgetheilten Versuch wurden die folgenden Werthe erhalten.

Apparat I. Luft.

Druck	$v.\log e$	Bemerkung:
9,2 mm	$0{,}0_3 1157$	Die Temperaturen, auf welche sich die einzelnen Werthe beziehen, weichen nur minimal voneinander ab.
„ „	1152	
40,9 „	1146	
„	1151	
„	1146	
Mittel	$0{,}0_3 1150$	Temperatur 6,76°.

Der Apparat II lieferte folgende Werthe.

1) Winkelmann, Pogg. Ann. **157**. p. 517. 1876.

Apparat II; Luft; Druck 9,2 mm.

Zeit in Secunden	Galvanometer-ablenkung	v . log e
0	439,6	
540	338,8	$0{,}0_3 2093$
570	334,6	79
600	329,7	82
630	325,1	80
660	320,7	75
780	302,7	2077
810	299,0	67
840	294,5	72
870	290,4	69
900	286,2	71
1020	270,3	2071
1050	265,9	79
1080	262,4	75
1110	258,3	81
1140	254,7	79
	Mittel	$0{,}0_3 2077$

Temp. 6,36°.

Die weiteren Werthe waren:

Apparat II.
Luft.

Druck	v . log e
9,2 mm	$0{,}0_3 2077$
„ „	2072
„ „	2083
40,9 „	2070
„ „	2078
Mittel	$0{,}0_3 2076$

Temp. 6,36°.

b) Wasserstoff. Da beim Wasserstoff die Abkühlung bedeutend schneller vor sich geht, als bei der Luft, so ist die Beobachtung etwas anders geführt. Es sind nach der Bestimmung der Ruhelage zuerst 12 Beobachtungen in Intervallen von 10 Secunden ausgeführt, dann wurde von neuem die Ruhelage bestimmt und mit dem Zeitpunkte 220 die Beobachtung weiter geführt; am Schluss wurde nochmals die Ruhelage bestimmt.

Apparat I; Wasserstoff.

Zeit in Secund.	Druck 150 mm		Druck 75 mm	
	Galvanometerablenk.	v . log e	Galvanometerablenk.	v . log e
0	475,5	—	496,7	—
10	468,5	—	487,7	—
20	461,7	—	480,5	—
30	455,0	—	475,0	—
40	448,0	—	469,0	—
50	441,2	—	460,1	—
60	434,8	—	453,1	—
70	428,3	—	446,7	—
80	421,4	—	439,7	—
90	414,8	—	433,2	—
100	408,3	—	426,5	—
110	401,8	—	420,1	—

(Fortsetzung der Tabelle Apparat I; Wasserstoff.)

Zeit in Secund.	Druck 150 mm Galvano-meterablenk.	Druck 150 mm $v \cdot \log e$	Druck 75 mm Galvano-meterablenk.	Druck 75 mm $v \cdot \log e$
220	339,6	$0{,}0_3 6645$	354,9	$0{,}0_3 6635$
230	334,8	633	349,6	576
240	330,0	630	344,5	568
250	325,6	606	339,7	618
260	320,5	606	336,1	695
270	315,9	595	328,9	627
280	310,9	621	324,3	602
290	306,2	625	319,8	597
300	301,9	583	314,8	597
310	297,3	574	310,0	601
320	293,0	550	305,9	560
330	288,5	544	301,1	571
	Mittel	$0{,}0_3 6601$		$0{,}0_3 6596$

Temperatur 6,75°.

Zur Berechnung von $v \cdot \log e$ werden jene Beobachtungen miteinander combinirt, welche um 220 Sec. auseinander liegen.

Die Berechnung der Mitteltemperatur erfolgt hier nach der Gleichung:

$$\tau = \frac{\tau_0 + \tau_1 + \tau_2 \cdots + \tau_{2n}}{4n}. \tag{14}$$

wie sich unmittelbar daraus ergibt, dass eine Beobachtung, welche sich auf die Temperaturen τ_0 und τ_1 bezieht, während die Umgebungstemperatur 0° ist, für die Temperatur:

$$\frac{\tau_0 + \tau_1}{4} \text{ gilt.}$$

Fernere Beobachtungen:

Apparat I. Wasserstoff.

Druck	$v \cdot \log e$
75 mm	$0{,}0_3 6596$
„ „	6620
„ „	6564
„ „	6595
150 „	6601
Mittel	$0{,}0_3 6595$

Temp 6,75°.

Beim Apparat II sind die Beobachtungen, da die Abkühlung noch schneller vor sich ging, ohne Unterbrechung durchgefürt.

Apparat II. Wasserstoff.

	Druck 75 mm			Druck 150 mm	
Zeit in Sec.	Galvanometerablenk.	$v \, . \log e$	Zeit in Sec.	Galvanometerablenk.	$v \, . \log e$
0	458,6	—	0	468,2	—
10	444,6	—	10	454,9	—
20	431,7	—	20	441,4	—
30	418,6	—	30	428,4	—
40	406,6	—	40	416,2	—
50	393,7	—	50	403,9	—
60	382,6	—	60	392,0	—
70	371,1	—	70	380,3	—
			80	369,1	—
80	360,5	0,001 306	90	358,3	—
90	349,5	306			
100	338,8	317	100	347,6	0,001 293
110	328,8	311	110	337,0	303
120	319,2	314	120	327,0	303
130	309,3	310	130	318,0	294
140	300,0	320	140	308,5	300
150	290,8	321	150	300,4	286
	Mittel	0,001 313 5	160	291,6	285
			170	281,5	306
			180	273,4	303
			190	266,3	289
				Mittel	0,001 296 3

Temperatur 6,19°.

Ferner wurde bei 150 mm Druck noch beobachtet:

$$v \, . \log e = 0{,}001\,272\,3.$$

Der Mittelwerth ist 0,001 294 0. Temp. 6,19°.

In den zuletzt angegebenen Beobachtungen tritt der Einfluss, den die Verschiebung der Ruhelage des Magnets bewirkt, sehr deutlich hervor; während die erste Beobachtung mit wachsender Zeit wachsende Werthe von $v \, . \log e$ zeigt, schwanken die Resultate der zweiten Beobachtung unregelmässig um den Mittelwerth hin und her. Das Anwachsen der Werthe von $v \, . \log e$ in der ersten Beobachtung ist nicht in der Natur der Sache begründet und kann nur durch die Verschiebungen der Ruhelage des Magnets bedingt sein.

§ 10. Uebersicht der Resultate.

Die im vorigen Paragraphen mitgetheilten Beobachtungen müssen zuerst auf die gleiche Temperatur reducirt werden. Da bei dem Apparat II die Strahlung und Glasleitung sich nur wenig geltend macht, so wurde die Reduction unter der

Voraussetzung vorgenommen, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit nur durch die Leitung des Gases bedingt sei, eine Annahme, die bei dem kleinen Temperaturintervall (das Maximum ist $6,75 - 6,19 = 0,56$) zulässig ist. Man erhält dann folgende Werthe, die sich auf 6,75° beziehen:

	$v \cdot \log e$ Luft	Wasserstoff
Apparat I	$0,0_3 1150$	0,000 659 5
„ II	$0,0_3 2078$	0,001 295 4

Der Wasserwerth des inneren Cylinders ergibt sich aus dem Gewicht gleich 331,48 g. Für die specifische Wärme des Kupfers wurde nach den Versuchen von Bède bei 6,75° die Zahl 0,0913 eingeführt; damit wird der Wasserwerth $W = 30,264$.

Das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten von Wasserstoff und Luft wird nach Gl. (10) § 8:

$$\frac{w}{l} = 6,854,$$

und daraus nach Gl. (11):

$$l = 0,0_4 552; \qquad w = 0,0_3 3785.$$

Eine Besprechung dieser Werthe erfolgt später, wenn die weiteren Beobachtungen mitgetheilt sind.

§ 11. Beobachtungen mit Thermometern.

Da die thermoelectrischen Beobachtungen in den Mittelwerthen der einzelnen Reihen Unterschiede in den Abkühlungsgeschwindigkeiten zeigten, die 1 Proc. überschritten, und die grösstentheils, wie aus dem Gang der Beobachtungen sich ergibt, durch die variable Ruhelage des Magnets verursacht waren[1]), konnte man erwarten, dass mit Hülfe von Thermometern eine grössere Uebereinstimmung zu erzielen war. Die bereits auf thermoelectrischem Wege erzielten Resultate konnten dann dazu dienen, die Frage zu beantworten, ob durch die Thermometerbeobachtungen wesentlich andere Resultate infolge des Zurückbleibens der Temperaturangaben des Thermometers gegenüber der Temperatur des Cylinders selbst eintraten. — Es wurden die Kupfercylinder nach Entfernung des Thermoelements noch 1 cm tiefer aus-

1) Ein Galvanometer, das bei genügender Aperiodicität den Schwankungen des Erdmagnetismus weniger unterliegt, stand mir nicht zur Verfügung.

gebohrt, dann wiederum in dem Deckel, resp. dem Apparat befestigt und eine kleine Menge Quecksilber (rund 19 g) in dieselben gefüllt, um das einzuführende Thermometergefäss vollständig mit Quecksilber zu umgeben. Das benutzte Thermometer hatte ein Gefäss von 15 mm Länge und 6 mm Durchmesser; an das Gefäss setzte sich ein Stiel von 50 mm Länge und 1,5 mm Durchmesser und hieran schloss sich ein dickerer Stiel, welcher die Theilung trug. Diese war in halben Graden von -4^0 bis $+30^0$ geführt; die Länge eines Grades betrug 6 mm. Der Stiel, welcher sich unmittelbar an das Gefäss ansetzte, war deshalb so dünn gewählt, um die Leitung des Glases möglichst abzuschwächen. Das Thermometer wurde mit einem Normalthermometer Nr. 233 von **Haack**, das von der Berliner Normalaichungscommission einer sehr eingehenden Prüfung unterzogen war, verglichen und konnte hierdurch auf das Gasthermometer reducirt werden. Diese Reduction ergab:

Angabe des Thermometers	Wahre Temperatur	Angabe des Thermometers	Wahre Temperatur
15,0	14,86	12	11,94
14,5	14,38	11,5	11,45
14	13,90	11	10,96
13,5	13,415	10,5	10,465
13	12,93	10	9,97
12 5	12,435		

§ 12. Beobachtungen mit Luft.

Die Einrichtung der Tabellen bedarf nach den früheren Angaben keiner weiteren Erörterung.

Apparat I; Druck 8 mm.

Temp.	Zeit in Sec.	$v \cdot \log e$
14,86	0	
14,38	130	$0{,}0_3 1097$
13,90	265	095
13,415	405	097
12,93	553	093
12,435	703	101
11,94	859	106
11,45	1026	103
10,26	1197	105
10,465	1377	106
9,97	1570	104
Summe	8085	

Die weiteren Beobachtungen lieferten für die Summe der Zeiten folgende Werthe [1]):

Druck	
8 mm	8085
„ „	8094
40 „	8069
8 „	8088
Mittel	8084

$v \cdot \log e = 0{,}0_3 1104.$

1) Der erste Beobachtungswerth ist der Uebersicht halber nochmals angeführt.

Wie aus den mitgetheilten Werthen für die Summe der Zeiten hervorgeht, ist die grösste Differenz 25 Sec. oder 0,3 Proc.

Apparat II; Druck 40 mm.

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
14,86°	0	
.	70	. . $0{,}0_3 2037$
.	142	43
.	217,5	43
	298	27
	377,5	49
	462,5	54
	551,5	53
	645,5	48
	740,5	56
9,97	846	49
Summe	4351,0	

Weitere Beobachtungen:

Druck	
40 mm	4351,0
„ „	4353,5
8,7 „	4356,5
Mittel	4353,7

$v \cdot \log e = 0{,}0_3 2048$.

Apparat III; Druck 10 mm.

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
14,86°	0	
.	189	. . $0{,}0_4 7547$
.	385	535
.	587	569
	800	552
	1017	608
	1246	626
	1486	619
	1736	619
	1995	632
9,97	2283	592
Summe	11724	

Weitere Beobachtungen:

Druck	
10 mm	11724
„ „	11751
Mittel	11737

$v \cdot \log e = 0{,}0_4 7596$

Apparat IV; Druck 10 mm;

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
14,86°	0	
.	98	. . $0{,}0_3 1455$
.	201	43
.	306	52
	418	45
	533	50
	652	58
	777	57
	907	57
	1043	60
9,97	1192	54
Summe	6127	

Weitere Beobachtungen:

Druck	
10 mm	6127
„ „	6139
„ „	6121
Mittel	6129

$v \cdot \log e = 0{,}0_3 14546$.

Es mag zunächst auffallend erscheinen, dass die ersten vier Werthe von $v \cdot \log e$ in jeder Versuchsreihe fast durchgängig etwas kleiner sind, als die folgenden, während, wenn

der Einfluss der Temperatur sich hier schon geltend macht — der erste Werth von $v.\log e$ bezieht sich auf die Temperatur 7,31°, der letzte auf 6,21° —, das Umgekehrte der Fall sein müsste. Der grösste Unterschied beträgt allerdings nur 1 Proc.; da er aber immer wiederkehrt, ist er wahrscheinlich in einer nicht ganz genauen Bestimmung der Temperaturangabe des Thermometers zu suchen. Setzt man statt der angegebenen Temperaturen 14,38 bis 12,93 solche, die um 0,01 niedriger sind, so findet man bei dem ersten Versuche folgende Werthe für $v.\log e$:

$$0{,}0_3 1120; \quad 1106; \quad 1105; \quad 1099$$

statt der angegebenen:

$$0{,}0_3 1097; \quad 1095; \quad 1097; \quad 1093.$$

Hierdurch sind die Differenzen gegenüber den späteren Werthen derselben Reihe fast beseitigt; ähnlich würde es bei den folgenden Versuchen sein. Für die Bestimmung der Mittelwerthe von $v.\log e$ sind die in Rede stehenden Differenzen nur von geringem Belang, da bei der Bildung dieses Mittelwerthes entsprechend der Formel (2) § 3 die ersten Werthe nur ein geringes Gewicht haben.

§ 13. Beobachtungen mit Wasserstoff.

Der Wasserstoff wurde aus chemisch reinem Zink und chemisch reiner verdünnter Schwefelsäure entwickelt; eine Lösung von doppelt chromsaurem Kali wurde beim Durchleiten des Gases nicht verändert.

Apparat I; Druck 28 mm.

Temperatur	Zeit	$v.\log e$
14,86	0,0	
14,38	22,3	. . $0{,}0_3 6395$
13,90	45,5	376
13,415	69,4	402
12,93	95,1	353
12,435	120,7	411
11,94	147,8	429
11,45	176,2	425
10,96	205,9	415
10,465	231,9	428
9,97	270,0	419
Summe	1389,6	

Weitere Beobachtungen:

Druck	
28 mm	1389,6
38 „	1387,0
„ „	1389,6
78 „	1382,9
Mittel	1387,3

$v.\log e = 0{,}0_3 6427.$

Apparat II; Druck 40 mm;

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
14,86	0,0	
.	10,9	. . 0,001 308
.	22,6	284
	34,4	292
	46,8	291
	59,7	296
	73,0	302
	86,8	304
	101,9	297
	117,7	294
9,97	133,9	294
Summe	687,7	

Weitere Beobachtungen:

Druck	
38 mm	687,7
40 „	687,7
90 „	688,0
„ „	688,7
„ „	686,5
160 „	686,3
„ „	686,1
„ „	686,9
Mittel	687,2

$v \cdot \log e = 0{,}001\,297\,3.$

Apparat III; Druck 40 mm.

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
14,86	0,0	
.	30,2	. . $0{,}0_3 4722$
.	61,6	709
	93,8	736
	128,1	717
	162,8	753
	199,7	758
	237,7	763
	277,7	760
	319,2	770
9,97	364,4	756
Summe	1875,3	

Weitere Beobachtungen:

Druck	
40 mm	1875,3
„ „	1875,7
„ „	1867,4
„ „	1865,4
„ „	1870,5
Mittel	1870,9

$v \cdot \log e = 0{,}0_3 47653$

Apparat IV; Druck 40 mm.

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
14,86	0,0	
.	14,8	. . $0{,}0_3 9635$
.	30,6	480
	47,0	453
	64,1	426
	81,3	518
	99,7	536
	118,6	545
	138,4	550
	159,3	559
9,97	181,6	544
Summe	935,4	

Weitere Beobachtungen:

Druck	
40 mm	935,4
„ „	936,3
„ „	933,7
„ „	933,7
„ „	935,8
Mittel	935,0

$v \cdot \log e = 0{,}0_3 95352.$

§ 14. Beobachtungen mit Kohlensäure.

Apparat I; Druck 2,1 mm.

Temp.	Zeit in Sec.	$v \cdot \log e$
14,86	0	
14,38	189	. . $0{,}0_4 7545$
13,90	382	595
13,415	585	595
12,93	801	543
12,435	1018	601
11,94	1248	614
11,45	1489	603
10,96	1738	606
10,465	1999	618
9,97	2275	618
Summe	11724	

Weitere Beobachtungen:

Druck	
2,1 mm	11724
2,8 „	11760
„ „	11776
6 „	11702
„ „	11715
Mittel	11735

$v \cdot \log e = 0{,}0_4 7597.$

Apparat II; Druck 6 mm.

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
14,86	0	
.	108	. . $0{,}0_3 1320$
.	221	13
	338	15
	461	11
	587	18
	719	21
	859	18
	1004	16
	1155	18
9,97	1319	14
Summe	6771	

Weitere Beobachtungen:

Druck	
6 mm	6771
„ „	6795
„ „	6801
16 „	6764
Mittel	6783

$v \cdot \log e = 0{,}0_3 13144.$

Apparat III; Druck 6 mm.

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
14,86	0	
.	287	. . $0{,}0_4 4969$
.	587	42
	897	53
	1222	44
	1554	79
	1906	85
	2271	85
	2652	85
	3049	94
9,97	3479	82
Summe	17904	

Weitere Beobachtungen:

Druck	
6 mm	17904
„ „	17884
Mittel	17894

$v \cdot \log e = 0{,}0_4 4982.$

Apparat IV; Druck 6 mm.

Temperatur	Zeit	$v \cdot \log e$
14,86	0	
.	155	. . $0{,}0_4 9200$
.	318	122
	485	161
	663	113
	842	190
	1030	225
	1232	189
	1437	199
	1652	218
9,97	1887	185
Summe	9701	

Weitere Beobachtungen:

Druck	
6 mm	9701
„ „	9693
Mittel	9697

$v \cdot \log e = 0{,}0_4 9194.$

§ 15. Zusammenstellung der Resultate.

Die in den vorigen Paragraphen ermittelten Werthe von $v \cdot \log e$, denen die Wasserwerthe für die Apparate II und IV beigefügt sind, sind folgende:

	$v \cdot \log e$			
Apparat	Luft	Wasserstoff	Kohlensäure	Wasserwerth
I	$0{,}0_3 1104$	$0{,}0_3 6427$	$0{,}0_4 7597$	—
II	$0{,}0_3 2048$	$0{,}0_2 12973$	$0{,}0_3 13144$	30,426
III	$0{,}0_4 7596$	$0{,}0_3 47653$	$0{,}0_4 4982$	—
IV	$0{,}0_3 14546$	$0{,}0_3 95352$	$0{,}0_4 9194$	56,869

Der Wasserwerth setzt sich zusammen aus demjenigen des Kupfercylinders, des eingefüllten Quecksilbers und des eingeführten Thermometers.

Die specifische Wärme des Kupfers bei 6,1° — das ist die Temperatur, auf welche sich die Mittelwerthe von $v \,.\log e$ beziehen — ist nach Bède 0,0913. Das Gewicht des inneren Cylinders für den Apparat II ist 324,63 g[1]); das eingefüllte Quecksilber wog 18,97 g.

Um den Wasserwerth des Gefässes des Thermometers zu bestimmen, wurde ein solches, das mit dem benutzten sehr nahe übereinstimmte und vom Glasbläser gleichzeitig verfertigt und zurückgestellt war, zerschnitten. Das Gewicht des Quecksilbers war 3,118 g; das des Glases 0,295 g. Setzt man für die specifische Wärme des Quecksilbers 0,0333, für die des Glases 0,177, so wird der Wasserwerth des Thermometers 0,156, und der Gesammtwasserwerth 30,426 für den Cylinder im Apparat II.

Das Gewicht des inneren Cylinders des Apparates IV war 614,275 g; das Gewicht des eingefüllten Quecksilbers 18,95 g; daraus folgt mit Rücksicht auf das Thermometer als Wasserwerth 56,869. Das Gewicht des inneren Cylinders des Apparates III war 614,052 und damit wird der Wasserwerth 56,849. Der Unterschied dieser beiden Werthe, welcher 0,033 Proc. ausmacht, lässt sich durch eine Correction von gleicher Grösse berücksichtigen, die an den Werthen von $v \,.\log e$ des Apparates III anzubringen ist. Ich habe diese Correction aber unterlassen, da sie auf das Endresultat in den mitgetheilten Decimalen keinen Einfluss ausübt. Ich bemerke nur noch, dass bei dem Apparat I die Differenz gegenüber dem Apparat II nahezu ebenso gross ist, nämlich 0,036 Proc. betrug und deshalb auch keinen beachtenswerthen Einfluss ausübt.

Combinirt man zunächst die Werthe der Apparate I und II, so erhält man nach Gleichung (10) § 8:

$$\frac{w}{l} = 6{,}934$$

und daraus nach Gl. (11): $l = 0{,}0_4550$; $w = 0{,}0_3 3811$.

---

1) Das Gewicht ist hier kleiner als in § 10 angegeben, weil der Cylinder 1 cm tiefer ausgebohrt war.



Mit diesen Werthen sind jene in § 10 zu vergleichen, welche auf thermoelectrischem Wege erhalten wurden:

$$\frac{w}{l} = 6{,}854; \qquad l = 0{,}0_4552; \qquad w = 0{,}0_3 3785.$$

Die Uebereinstimmung ist eine gute, da nur bei dem Verhältniss der Wärmeleitungsfähigkeit von Wasserstoff und Luft die Differenz etwas über 1 Proc. hinausgeht. Durch diese Uebereinstimmung ist gezeigt, dass unter den vorliegenden Verhältnissen ein etwaiges Zurückbleiben des Thermometers gegenüber der Temperatur des inneren Cylinders keinen bemerkenswerthen Einfluss auf das Endresultat ausübt. Es könnte auffallend erscheinen, dass die Abkühlungsgeschwindigkeiten nach beiden Verfahren grössere Differenzen zeigen; beim Apparat I (Luft) erreicht dieselbe 4 Proc. Indessen ist hierbei zu beachten, dass in die Werthe der einzelnen Abkühlungsgeschwindigkeiten noch die Beträge eingehen, welche von der Leitung des Glases, resp. der Leitung der das Thermoelement bildenden Drähte herrühren, und dass es vornherein unwahrscheinlich ist, dass diese Beträge für beide Verfahren die gleiche Grösse besitzen; dazu kommt noch, dass auch der Wasserwerth des inneren Cylinders, wie schon angegeben, in beiden Fällen nicht der gleiche ist.

Combinirt man die Werthe der Apparate III und IV, so findet man:

$$\frac{w}{l} = 6{,}863; \qquad l = 0{,}0_4564; \qquad w = 0{,}0_3 3869.$$

Um die Wärmeleitungsfähigkeit der Kohlensäure zu erhalten, combinirt man die Werthe für Luft und Kohlensäure nach Gleichung (10) § 8 und findet so für die

Apparate I und II:

$$\frac{k}{l} = 0{,}588 \text{ und damit nach Gleichung (11) } k = 0{,}0_4 323.$$

Ebenso für die Apparate III und IV:

$$\frac{k}{l} = 0{,}606; \qquad k = 0{,}0_4 342.$$

An diesen Werthen ist noch eine kleine Correctur anzubringen, die folgendem Umstande Rechnung zu tragen hat. Bei der Berechnung ist vorausgesetzt, dass die Wärmeleitung

des Gases zwischen den gesammten Oberflächen des inneren und äusseren Cylinders vor sich gehe; dies ist aber nicht genau richtig, weil der Raum, welcher von dem Glasrohr, das die beiden Cylinder in Verbindung setzt, eingenommen wird, für die Wärmeleitung des Gases verloren geht. Ein näheres Eingehen auf die Gleichungen des § 8 zeigt auch, dass durch die Combination verschiedener Apparate dieser Einfluss nicht aufgehoben wird. Das Verhältniss der Wärmeleitungsfähigkeit zweier Gase, welches nach Gleichung (10) berechnet wird, wird zwar durch den gedachten Umstand nicht berührt, weil in diese Gleichung nur die Abkühlungsgeschwindigkeiten der Apparate eingehen. Dagegen ändert sich die Grösse f_2 in der Gleichung (11); diese Grösse:

$$f_2 = \frac{(h - 2r)\, 2\pi}{\log_{\text{nat.}} \dfrac{R_2\,(r + h)}{r\,(3 R_2 + h - 2r)}}$$

hat die Bedeutung eines Quotienten, in welchem der Zähler eine mittlere Oberfläche, die zwischen derjenigen des äusseren und des inneren Cylinders liegt, darstellt und der Nenner den Abstand der beiden Cylinder bedeutet. Bezeichnet man diese Oberfläche mit O und den Abstand mit δ, so ist also:

$$f_2 = \frac{O}{\delta}\,.$$

An Stelle dieser Oberfläche ist nun die wirksame Oberfläche zu setzen, d. h. es ist von der Oberfläche O der Querschnitt ε abzuziehen, welchen das Glasrohr beansprucht. Da der äussere Durchmesser dieses Rohres gleich 1 cm ist, so ist $\varepsilon = 0{,}785$ qcm. Der corrigirte Werth f_2' ist also:

$$f_2' = \frac{O - \varepsilon}{\delta} = f_2 - \frac{\varepsilon}{\delta}\,.$$

Führt man diese Grösse in die Gleichung ein, so rhält man:

Leitungsfähigkeit	App. II	App. IV	Mittel (bezogen auf 6,1°)	
Luft	$0{,}0_4555$	$0{,}0_4568$	$0{,}0_4561$	(a.)
Wasserstoff	$0{,}0_33849$	$0{,}0_33896$	$0{,}0_33872$	
Kohlensäure	$0{,}0_4326$	$0{,}0_4344$	$0{,}0_4335$	

Diese Werthe lassen in folgender Weise eine gegenseitige Controle der Beobachtungen berechnen. Aus der Gleichung (7) § 8:

$$W \cdot v_2 = l \cdot f_2 + C \quad \text{folgt} \quad C = W \cdot v_2 - l f_2,$$

oder, da $v_2 \cdot \log e$ unmittelbar beobachtet ist:

$$x = \frac{C}{W} \cdot \log e = v_2 \cdot \log e - \frac{l \cdot f_2}{W} \cdot \log e.$$

Die Grösse x lässt sich aus den Beobachtungen berechnen und müsste, falls keine Beobachtungsfehler vorliegen und die gesammten Voraussetzungen erfüllt sind, für denselben Apparat unabhängig von der Natur des Gases sein, welches den Apparat erfüllte.

Indem statt f_2 der zuletzt angegebene corrigirte Ausdruck f_2' eingeführt wird, erhält man folgende Resultate:

Apparat II	Luft	Wasserstoff	Kohlensäure
Leitungsfähigkeit	$0{,}0_4555$	$0{,}0_33849$	$0{,}0_4326$
$v \cdot \log e$	$0{,}0_32048$	$0{,}0_212973$	$0{,}0_313144$
x	$0{,}0_4205$	$0{,}0_4204$	$0{,}0_4232$

Das Mittel dieser Werthe von x ist $0{,}0_4214$; berechnet man rückwärts mit diesem Werth die Leitungsfähigkeit nach der Gleichung:

$$l = \left\{ \frac{v_2 \cdot \log e - 0{,}0_4214}{f_2' \cdot \log e} \right\} \cdot W,$$

so ergibt sich:

	Luft	Wasserstoff	Kohlensäure
Leitungsfähigkeit	$0{,}0_4553$	$0{,}0_33847$	$0{,}0_4332$

In gleicher Weise erhält man für den Apparat IV:

	Luft	Wasserstoff	Kohlensäure
Leitungsfähigkeit	$0{,}0_4568$	$0{,}0_33896$	$0{,}0_4344$
$v \cdot \log e$	$0{,}0_314546$	$0{,}0_395352$	$0{,}0_49194$
x	$0{,}0_5764$	$0{,}0_5746$	$0{,}0_5842$

Das Mittel von x ist $0{,}0_5784$; damit wird die

Leitungsfähigkeit	$0{,}0_4567$	$0{,}0_33894$	$0{,}0_4346$

Die Mittelwerthe der beiden Apparate sind daher:

Leitungsfähigkeit	$0{,}0_4560$	$0{,}0_33870$	$0{,}0_4339$	(a')

Diese Werthe (a') stimmen mit den vorhin angegebenen (a) sehr nahe überein. — Es möge noch die Bemerkung Platz finden, dass die Differenzen, welche die Werthe von x für den gleichen Apparat zeigen, nicht nothwendig in Beobachtungsfehlern allein begründet sind; vielmehr ist es möglich, dass die Voraussetzung, die Grösse C, welche auch die Glasleitung des die beiden Cylinder verbindenden Glasrohres

enthält, sei in den beiden miteinander combinirten Apparaten — z. B. Apparat I und II — vollkommen gleich, nicht strenge erfüllt wird. Jedenfalls zeigt aber die obige Rechnung, dass diese Voraussetzung nur wenig von der Wahrheit abweicht.

Reducirt man die Mittelwerthe (a) auf 0°, indem man als Temperaturcoëfficienten für Luft und Wasserstoff in runden Zahlen 0,0018 und für Kohlensäure 0,0040 einsetzt, so erhält man
die Leitungsfähigkeit bezogen auf 0° und auf cm, g, sec, 1° C.

Luft	**0,000 055 5**
Wasserstoff .	**0,000 382 9**
Kohlensäure .	**0,000 032 7**

§ 16. Vergleichung mit früheren Beobachtungen.

Die früher von mir bestimmten Werthe der Leitungsfähigkeit der Gase[1]) bezogen sich auf die Temperatur von etwa 7,5°. Reducirt man diese Werthe auf die Temperatur von 0°, so erhält man:

Luft	$0,0_4518$
Wasserstoff .	$0,0_33279$
Kohlensäure .	$0,0_4308$

Diese Werthe sind sämmtlich kleiner als die jetzt gefundenen. Für Luft beträgt der Unterschied 6,7 Proc. Diese Differenz wird theilweise durch die Vernachlässigungen bedingt sein, die in § 8 erwähnt sind, und von denen die Nichtberücksichtigung des Wasserwerthes des in dem inneren Cylinder befindlichen Kautschukpfropfens wohl die bedeutendste ist. Ausserdem werden aber auch kleine Beobachtungsfehler eine Rolle spielen. Wie ich schon bei einer Besprechung der damaligen Werthe, die durch zwei verschiedene Apparate für Luft erhalten waren — nämlich $0,0_4532$ und $0,0_4528$[2]) — hervorhob, hat die Uebereinstimmung dieser Werthe nicht die Bedeutung, welche man ihr beizulegen geneigt ist, da bei dem einen Apparate schon ein Fehler von 1 Proc. in einer einzigen Abkühlungsgeschwin-

1) Winkelmann, Pogg. Ann. **156.** p. 527. 1875.
2) Vgl. die Correctur eines Druckfehlers Pogg. Ann. **157.** p. 497. 1876.

digkeit einen Fehler von 2,6 Proc. in dem Werthe der Leitungsfähigkeit zur Folge hat.

Die übrigen Gase, welche die Arbeit aus dem Jahre 1875 behandelt, wurden nur mit einem Apparate untersucht, indem die Resultate, welche für Luft mit dem gleichen Apparate erhalten waren, zur Vergleichung herangezogen wurden; es kann deshalb diesen Resultaten keine grosse Genauigkeit zukommen, besonders da der Fehler, welcher dem Werthe für Luft anhaftet, sich auch hier geltend macht. Der mitgetheilte Werth für Kohlensäure $0{,}0_4308$ zeigt gegenüber dem jetzt ermittelten eine nahezu ebenso grosse und wahrscheinlich durch die gleichen Ursachen veranlasste Differenz wie die beiden Werthe für Luft sie zeigen.

Dagegen ist der damals bestimmte Werth für Wasserstoff um eine beträchtlichere Grösse kleiner, als der jetzt gefundene. Schleiermacher hat als Grund hierfür eine Vermuthung ausgesprochen, die in den Beobachtungen selbst eine Stütze findet[1]): „Bei den Versuchen mit Wasserstoff ist mit einer Ausnahme die Abkühlungsgeschwindigkeit gegen Ende des Versuches um 2—4 Proc. kleiner als zu Anfang. Dies scheint mir darauf zu deuten, dass sich wenigstens bei diesem gut leitenden Gase um die Apparate eine Schicht von höherer Temperatur als die des Bades ausbildete.“ Da die Wärmeleitung der Gase ebenso wie die Strahlung mit abnehmender Temperatur selbst abnimmt, so muss die Abkühlungsgeschwindigkeit gleichfalls mit abnehmender Temperatur abnehmen und deshalb liegt in der Abnahme dieser Grösse gegen das Ende des Versuches zunächst nichts Auffallendes. Der Betrag von 2—4 Proc. bei den Versuchen mit Wasserstoff, bei denen die Strahlung nur einen sehr geringen Bruchtheil zu der Abkühlungsgeschwindigkeit beiträgt, ist allerdings auffallend, und deshalb habe ich die eben dargelegte Ansicht Schleiermacher's bei meinen jetzigen Apparaten durch Versuche geprüft und, wie ich gleich bemerken will, bestätigt gefunden. Es wurde der Apparat II, der die grösste Abkühlungsgeschwindigkeit von den jetzt benutzten Apparaten zeigte, bei einer Füllung mit

1) Schleiermacher, Wied. Ann. **34.** p. 643. 1888.



Wasserstoff unter dem Drucke von 38 mm in eine Mischung von Eis und Wasser gesetzt und diese Mischung herumgerührt, bis die Temperatur des inneren Cylinders auf 18,5° gesunken war; dann wurde mit dem Rühren aufgehört und die Beobachtung in der gleichen Weise wie bei den früher angegebenen Versuchen von 14,84° an ausgeführt. Es zeigte sich, dass die Abkühlungsgeschwindigkeit 9 Proc. kleiner war, als jene, welche man erhielt, wenn man während des ganzen Versuches fortdauernd die Mischung umrührte. Bei einem zweiten Versuche, bei welchem mit dem Rühren bis zur Temperatur von 15,2° fortgefahren war, zeigte sich noch eine Differenz von 2,2 Proc. Beim Apparat I, dessen Abkühlungsgeschwindigkeit etwa halb so gross ist, als jene des Apparates II, ist der Einfluss, ob gerührt wird oder nicht, viel geringer. Wurde bei diesem Apparat, wenn er gleichfalls Wasserstoff enthielt, nur bis zur Temperatur von 18,5° gerührt, so zeigte die Abkühlungsgeschwindigkeit nur eine Verminderung von 1,1 Proc. In diesen Versuchen liegt der Beweis, dass sich in der That bei grossen Abkühlungsgeschwindigkeiten um den äusseren Cylinder eine Schicht von höherer Temperatur, als die des Bades ist, ausbilden kann, und da die Abkühlungsgeschwindigkeit des damals benutzten Apparates, mit dem die Wärmeleitung des Wasserstoffs bestimmt wurde, noch erheblich grösser ist, als die des jetzigen Apparates II, so zweifele ich nicht, dass diese Erscheinung in der That bei den damaligen Versuchen eingetreten, und dass deshalb die Ansicht Schleiermacher's richtig ist. Ich bemerke noch, dass bei den in dieser Arbeit beschriebenen Versuchen, wo es nöthig erschien, das Umrühren der Eismischung während der Beobachtung durch einen Diener bewirkt wurde. Aus den einzelnen Werthen, welche für $v . \log e$ bei den Apparaten II und IV erhalten wurden (§ 13, Wasserstoff), lässt sich erkennen, dass der Gang derselben sich nicht von jenen unterscheidet, welche für die anderen Gase ermittelt waren, und dass deshalb hier die besprochene Fehlerquelle nicht mitgewirkt hat.

Schleiermacher hat folgende Werthe für die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase bei 0° erhalten, die ich mit den von mir gefundenen zusammenstelle.

	Schleiermacher	Winkelmann
Luft	$0{,}0_4562$	$0{,}0_4555$
Wasserstoff .	$0{,}0_34100$	$0{,}0_43829$
Kohlensäure .	$0{,}0_4327$	$0{,}0_4327$

Die Werthe für Kohlensäure stimmen vollständig überein; die für Luft zeigen einen Unterschied von etwa 1 Proc., eine Grösse, die durch Beobachtungsfehler vollständig erklärt wird; dagegen zeigen die beiden Werthe für Wasserstoff noch einen Unterschied von 7 Proc. Die Resultate Schleiermacher's für Wasserstoff weisen aber untereinander erheblichere Abweichungen als die für die anderen Gase auf: die vier Werthe, aus denen bei dem Apparat I das Mittel gebildet wird, zeigen eine Maximaldifferenz von 5,5 Proc., die des Apparates II von 1,8 Proc. Ich möchte deshalb glauben, dass der grössere Unterschied, den unsere beiden Werthe für Wasserstoff besitzen, wenigstens zum Theil durch die geringere Genauigkeit, die Schleiermacher bei diesem Gase erreicht hat, bedingt wird.

Hr. Eichhorn[1]) hat gegenüber den Beobachtungen Schleiermacher's darauf hingewiesen, dass das Druckintervall, in welchem sich für die Wärmeleitungsfähigkeit constante Werthe ergeben, nach unten hin eng begrenzt ist. Schleiermacher findet bei seinem Apparat I, bei dem der Abstand von Hülle und Draht 1,19 cm beträgt, für Luft noch eine Abnahme der Leitungsfähigkeit von 11 Proc., wenn der Druck von 10 auf 1,2 mm abnimmt. Da nach anderen Beobachtungen die Leitungsfähigkeit bis zu einem Druck von 1 mm nahezu constant ist, sofern keine Strömungen ins Spiel treten und der in Betracht kommende Abstand nicht zu klein ist, so sieht Eichhorn die von Schleiermacher bei seinem Apparate constatirte Abnahme der Leitungsfähigkeit als etwas sehr Auffallendes an und vermuthet, dass eine nicht aufgedeckte Fehlerquelle die Erscheinung veranlasst habe. Infolge dessen erscheine es unsicher, ob die von Schleiermacher für die Bestimmung der Leitungsfähigkeit benutzten Werthe gerade die richtigen seien. Es scheint mir aber die nahe Uebereinstimmung der

1) Eichhorn, Wied. Ann. 40. p. 712. 1890.

Schleiermacher'schen Resultate mit den von mir gefundenen gegen den von Eichhorn erhobenen Einwand zu sprechen. Wie ich schon erwähnte (§ 7), hat das Temperaturgefälle in unmittelbarer Nähe des Drahtes bei den Schleiermacher'schen Versuchen einen grossen Werth, und dies ist wohl die Ursache, weshalb das Druckintervall für constante Werthe der Wärmeleitungsfähigkeit auch nach unten hin eine engere Begrenzung erfährt.

§ 17. Schlussresultate.

Für die absoluten Werthe der Wärmeleitung bei 0° wurden folgende Werthe erhalten:

Luft	0,000 055 5
Wasserstoff . .	0,000 382 9
Kohlensäure .	0,000 032 7

bezogen auf g, cm, sec. und 1° C.

Mit diesen Werthen stimmen die Resultate nahe überein, die Schleiermacher erhielt; nur für Wasserstoff zeigt sich noch ein grösserer Unterschied (7 Proc.).

Die Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung wurden unabhängig voneinander und speciell ohne die Voraussetzung ermittelt, dass der Temperaturcoëfficient für Luft und Wasserstoff identisch sei; die Resultate sind folgende:

Temperaturcoëfficienten.	
Luft	0,00190
Wasserstoff .	0,00175
Kohlensäure .	0,00401

Diese Beobachtungen stimmen mit den früheren Beobachtungen des Verfassers und von Eichhorn genügend überein; dagegen zeigen sie beträchtliche Unterschiede gegenüber den Resultaten Schleiermacher's, der bedeutend grössere Werthe für alle drei Gase gefunden hat.

Jena, Juni 1891.

III. *Ueber die electromotorische Kraft der Gasketten; von Gertscho Markovsky.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 1—4.)

Im Jahre 1839 lenkte der englische Physiker Grove[1]) die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf folgenden einfachen Versuch:

Er befestigte zwei Platinstreifen am Boden einer mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Glasschaale, sodass sie unten herausragten; dann stürzte er über jeden Streifen eine Glasröhre und füllte die eine zur Hälfte mit Wasserstoff, die andere zur Hälfte mit Sauerstoff. Bei der Schliessung dieser Kette gab das Galvanometer einen Ausschlag, welcher einem Strom entsprach, der von der mit Wasserstoff beladenen Platte durch die Flüssigkeit zu der mit Sauerstoff beladenen hindurchgeht.

Diese Ketten haben insofern ein ganz besonderes Interesse dargeboten, als man die Electricitätserregung in ihnen nicht mehr auf den Contact der Metalle zurückzuführen zu können meinte, welche in früheren Zeiten allein oder überwiegend als maassgebend für die Erregung des Stromes in den Ketten angesehen wurde.

Grove[2]) selbst hat zuerst folgende Ansicht über die Wirkung seiner Batterie ausgesprochen: „Die Gasbatterie thut dar, dass Gase, indem sie sich verbinden und Flüssigkeitsgestalt annehmen, eine hinreichende Kraft entwickeln, um eine Flüssigkeit zu zersetzen und in Gasform umzuwandeln. Dies ist meiner Meinung nach die interessanteste Wirkung der Batterie; sie gibt uns solchergestalt ein schönes Beispiel von dem Zusammenhang der Naturkräfte.“ Er meint also, dass der Strom dadurch entstehe, dass der Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff verbinde; sobald der eine derselben fehle, könne

1) Grove, Phil. Mag. (3) 14. p. 129. 1839.
2) Grove, Pogg. Ann. 58. p. 202. 1843.

kein Strom entstehen. Durch viele von ihm gemachte Versuche wollte er seine Ansicht unterstützen, aber die Erklärungen, die er zu diesen Versuchen gab, sind nicht richtig.

Schönbein[1]) hat diese Ansicht von Grove insofern widerlegt, als er zeigte, dass unmittelbar nach dem Eintauchen mit Gasen z. B. Wasserstoff oder Sauerstoff beladener Platten in verdünnte Schwefelsäure ein Strom in dem mit ihnen verbundenen Galvanometer eintrat, also ehe die Gase durch die längere, zwischen ihnen befindliche Wasserschicht zu einander gelangen und sich miteinander verbinden können. Auch fand er, dass eine Gaskette, deren eine Platte sich in Wasserstoff, deren andere in reiner Säure befand, einen starken Strom gab, eine solche, in der eine Platte in Sauerstoff einer solchen in Säure allein gegenüber stand, kaum einen Strom lieferte. Er schloss daraus, dass der Wasserstoff selbst die stromerzeugende Kraft besitze, während dem Sauerstoffe nur eine depolarisirende Rolle zufalle.

Einige Jahre nach der Entdeckung Grove's stellte E. Becquerel[2]) einige Versuche an, wodurch er nachweisen wollte, dass die Gase direct auf die Metalle wirken und dadurch den Strom erzeugen. Er schreibt folgendermaassen: „In den ungleich erfolgenden Condensationen der Gase auf der Oberfläche der Metalle muss man die Ursache der electrischen Wirkungen suchen.

Auch Buff[3]) nimmt, wie Becquerel, eine directe Einwirkung der Gase auf die Metalle an.

Später hat Matteuci[4]) auch Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure u. s. w. der Untersuchung unterworfen und gezeigt, dass auch sie Ströme erzeugen.

Dann kommt Gaugain[5]) auf Grund seiner Versuche zu dem folgenden Schlusse: „Die electromotorische Kraft der Gasbatterie ist lediglich der Verwandtschaft zuzuschreiben, mit welcher der Sauerstoff des Wassers und der durch das Platin condensirte Wasserstoff aufeinander wirken.“

---

1) Schönbein, Pogg. Ann. **62.** p. 220. 1844.
2) E. Becquerel, Compt. rend. (2) **22.** p. 467. 1846.
3) Buff, Lieb. Ann. **41—42.** p. 136. 1843.
4) Matteuci, Compt. rend. **16.** p. 846. 1843.
5) Gaugain, Compt. rend. **25.** p. 462. 1867.

Beetz[1]) glaubt, da die Gasbatterie auch beliebige andere Gase enthalten kann, den Satz so aussprechen zu müssen: „Ein Gas wirkt dadurch electromotorisch, dass es sich unter katalytischer Mitwirkung des Platins mit einem Element des Wassers verbindet.“

Was die Frage nach dem Sitze der electromotorischen Kraft betrifft, so sind hierüber die Forscher verschiedener Meinung. Grove meint, dass die Stelle ausschliesslich als Sitz der electromotorischen Kraft anzusehen ist, wo sich das eingeführte Gas, Flüssigkeit und Metall berühren, während Beetz und G. Wiedemann folgender Ansicht sind: dass bei der Erzeugung der electromotorischen Kraft die ganze Oberfläche der Platinelectrode, soweit sie sich im Wasser befinde, betheiligt sei. Diese mit Gas beladenen Electroden verhalten sich gegen andere Electroden wie Legirungen aus dem Metalle und dem betreffenden Gas. Danach würde sich die Erregung der Electricität in den Gasketten nicht wesentlich von der in gewöhnlichen Ketten unterscheiden.

Indess hat neuerdings Warburg auf einen anderen Umstand aufmerksam gemacht, welcher die electromotorische Kraft der Ketten zu beeinflussen, bezüglich zu bedingen im Stande ist.

Da die von mir angestellten Versuche sich unmittelbar an die Theorie von Warburg[2]) anschliessen, so werde ich letztere in ihren Hauptpunkten mittheilen. Er sagt: „Es scheint indessen von vornherein eine andere Erklärungsweise nicht ausgeschlossen, obgleich dieselbe meines Wissens bisher nie in Betracht gezogen wurde. Das in der Flüssigkeit gelöste oder in den Metallplatten occludirte Gas könnte an der Grenze zwischen Metall und Flüssigkeit einem chemischen Processe unterliegen, durch welchen das Gas als solches verschwände und der Electrolyt chemisch verändert würde.“

Ich will zunächst zeigen, dass diese Erklärung für die Luftelemente wirklich zutrifft. Das Erklärungsprincip ist kurzgesagt dieses, dass in dem lufthaltigen Electrolyt etwas von dem Metalle der Electroden als Metallsalz in Lösung geht,

1) Beetz, Pogg. Ann. **132.** p. 456. 1867.
2) Warburg, Wied. Ann. **38.** p. 321. 1889.

und zwar um so mehr, je grösser der Luftgehalt. Es geht also an der Luftelectrode mehr Metall, als an der Vacuumelectrode in Lösung, der Strom des Elementes ist ein Concentrationsstrom, für welchen die Luftelectrode die Kathode ist.

Die von Warburg gemachten Versuche zeigen, dass allerdings eine Auflösung stattfinden muss. Er hat seine Versuche mit Hg-, Cu-, Zn- und Ag-Electroden ausgeführt und den obigen Schluss experimentell nachgewiesen.

Ueber die Wirkung des Wasserstoffes sagt er: „Betrachten wir jetzt den vielfach untersuchten Fall der Polarisation des Platins in verdünnter Schwefelsäure, so stellte ich mir vor, dass vor der Polarisation an beiden Electroden eine geringe Menge Platin sich in der Lösung befindet, dass durch den Strom an der Kathode Platin ausfällt, an der Anode neues Platin in Lösung gebracht wird, und dass ein Theil der Polarisation auf der so entstandenen Concentrationsdifferenz der Platinlösung an den Electroden beruht. Dieser Theil kann erheblich grösser sein, als die electromotorische Kraft des aus Platin und verdünnter Schwefelsäure gebildeten Luftelementes, da durch die Wasserstoffentwickelung an der Kathode die Verdünnung der Platinlösung viel weiter getrieben werden kann, als durch die Entfernung der Luft mittelst der Wasserluftpumpe, und das nascirende SO_4 an der Anode viel stärker lösend wirken kann, als der atmosphärische Sauerstoff. — Entsprechend kann die Wirkung des Wasserstoffes am Platin in dem Grove'schen Gaselement zum Theil auf der bekannten Thatsache beruhen, dass der vom Platin occludirte Wasserstoff die reducirenden Eigenschaften des nascirenden Wasserstoffes besitzt und daher gelöstes Platin ebenso ausfällen wird, wie der durch den electrischen Strom entwickelte."

Für die Richtigkeit dieser Voraussetzung spricht die von Macaluso[1]) gemachte Beobachtung, dass bei seinen Versuchen, trotzdem kein Verlust an Gewicht der Electroden sich gefunden hatte, sich doch die Oberfläche derselben, als die Kette Monate lang geschlossen war, nicht so glänzend, wie beim Anfang der Versuche zeigte.

---

1) Macaluso, Ber. d. königl. sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig. **25.** p. 306. 1873.

Um eine Entscheidung in Betreff der verschiedenen Erklärungen der Wirksamkeit der Gasketten zu erhalten, bedarf es zunächst einer genaueren Messung der Grösse der in ihr wirksamen electromotorischen Kräfte an den beiden Electroden.

Zunächst sind daher Versuche angestellt worden über die electromotorische Wirksamkeit einer mit Wasserstoff, bezüglich Sauerstoff umgebenen Electrode gegenüber einer nur in verdünnter Schwefelsäure befindlichen.

1. Electromotorische Kraft von Platin in Wasserstoff.

Macaluso[1]) hat die Grösse der Kraft einer Platinplatte, die mit chemisch hergestelltem Wasserstoff beladen war, gegen eine reine $(Pt_H) = 0{,}675$ D. (1 D. = 100) gefunden, welcher Werth bis zu einem Maximum von 0,68 D. stieg.

Beetz[2]) findet für die mit chemischem Wasserstoff beladene Platte gegen eine reine $(Pt_H) = 0{,}81$ D.

Gaugain[3]) fand nach der Oppositionsmethode noch grösseren Werth für Pt_H als Beetz. Dieser Werth ist jedoch nicht zuverlässig, da er denselben Werth erhielt, gleichgültig, ob die nicht mit Wasserstoff beladene Platte von reinem Sauerstoff oder Luft oder nur von Flüssigkeit umgeben war. Man kann sich das daraus erklären, dass die von ihm angewandten Platten nicht vollständig frei von fremden Gasen gewesen sind. Doch erwartete er auch gar keine verschiedenen Werthe, weil er, wie Schönbein, dem Sauerstoff nur eine depolarisirende Rolle zuschrieb, d. h. der Sauerstoff verhindere das Ansetzen von Wasserstoff auf der anderen Platte.

Meine eigenen Untersuchungen haben ergeben, dass die früher gefundenen Werthe wesentlich zu gross sind, und dass der Grund in der Anwesenheit von atmosphärischem Sauerstoff zu suchen ist, der auch in ausgekochtes Wasser bei freier Oberfläche schnell wieder eindringt. Auf die ausserordentlichen Schwierigkeiten, Wasser völlig luftfrei zu bekommen und zu erhalten, hat schon O. Müller[4]) hingewiesen bei Gelegen-

1) Macaluso, Ber. d. königl. sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig. **25.** p. 306. 1873.

2) Beetz, Pogg. Ann. **77.** p. 493. 1849; Wied. Ann. **5.** p. 1. 1878.

3) Gaugain, Compt. rend. **64.** p. 364. 1867; **65.** p. 462. 1867.

4) O. Müller, Wied. Ann. **37.** p. 24. 1889.

heit seiner Versuche „Ueber Absorption von Kohlensäure in Gemischen von Alkohol und Wasser", und hat in dieser Arbeit einige Kunstgriffe beschrieben, mit deren Hülfe die Füllung eines Apparates mit luftfreiem Wasser erreicht werden kann.

Unter Berücksichtigung dieser Schwierigkeiten habe ich meinem Apparate folgende Form gegeben:

Der Apparat hat die in Fig. 1 abgebildete Gestalt. Er ist in einem Stück aus Glas geblasen und hat von *e* bis *d* eine Länge von 80 cm. Bei *a* und *b* sind zwei Platinelectroden eingeschmolzen. Sie waren 9 cm lang, 1,5 mm dick und nur auf 4 cm platinirt. Es scheint mir nämlich, dass das Einschmelzen einer platinirten Stelle einer Platinoberfläche selbst bei Anwendung von rothem Schmelzglas keinen luftdichten Abschluss gibt, denn ich beobachtete, dass, wenn eine Electrode derart behandelt war, mein Apparat, mit luftfreier verdünnter Schwefelsäure gefüllt, nicht die electromotorische Kraft Null dauernd beibehielt, wie es stets der Fall war, wenn an beiden Electroden nicht platinirte Stellen eingeschmolzen waren, sondern dass sich allmählich eine langsam anwachsende electromotorische Kraft einstellte, deren Richtung mit derjenigen übereinstimmte, welche Sauerstoff an der betreffenden Electrode erzeugen würde. Das Platiniren geschah nach der Methode von Poggendorff[1]) mit verdünnter Chlorplatinlösung durch 2 Dan. Nachdem die Electroden mit einem Ueberzug von Platinschwamm bekleidet waren, wurden sie in concentrirter Schwefelsäure, Kalilauge, Wasser und schliesslich mit dem schwefelsäurehaltigen Wasser, welches ich für meine Versuche angewendet habe, ausgekocht und gleich vor dem Anschmelzen in der Gebläseflamme ausgeglüht.

Das Auskochen des zu 4 bis 5 Proc. mit Schwefelsäure versetzten Wassers geschah in einer Retorte Fig. 2, die bei *b* mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung stand, um das Sieden bei sehr geringem Druck zu ermöglichen. Das Wasser wurde durch die Röhre *cd* eingeführt, und nachdem diese zugeschmolzen war, solange ausgekocht, bis es beim Sieden klaren metallischen Klang gab. Der Hahn *a* war mit Eis

1) Poggendorff, Pogg Ann. **61.** p. 593. 1865; **70.** p. 190. 1868; **77.** p. 493. 1849.



bedeckt, um das Abschmelzen des Fettes und das dadurch sonst ermöglichte Eindringen der Luft zu verhindern. Nachdem er nach vollendetem Auskochen geschlossen war, wurde die Retorte umgekehrt, sodass die kugelförmige Erweiterung nach oben kam, und das Ende *b* mit dem Ende *c* des Apparates Fig. 1 verbunden. Zuvor war dieser Apparat mit HNO_3, HKO, H_2O, Alkohol und Aether ausgewaschen, mit der Wasserluftpumpe ausgetrocknet und durch Einschmelzen der gereinigten und ausgeglühten Electroden an den Enden *a* und *b* zum Gebrauche fertiggestellt. Der so zusammengesetzte Apparat wurde nun mit der Quecksilberluftpumpe in Verbindung gesetzt und die Luft bis zu möglichster Verdünnung ausgepumpt. Oeffnete man den Hahn a_1, so lief das Wasser von selbst in den Apparat hinein, bis er ganz gefüllt war. Darauf wurde die Retorte entfernt und die gleiche Beschaffenheit der Electroden dadurch geprüft, dass bei Verbindung mit dem Electrometer keine electromotorische Kraft nachweisbar war.

Zur Vergleichung und Messung der electromotorischen Kräfte wandte ich ein Mascart'sches Quadrantelectrometer an und als Krafteinheit die Kraft eines Clark'schen Elementes = 1,45 V. Für die Ladung der Nadel des Electrometers benutzte ich eine Zn-Wasser-Cu-Batterie von 300 Elementen. Das Electrometer war so empfindlich, dass 1 Volt einen Ausschlag von 94 mm gab.

Das Gas, welches ich zuerst untersuchte, war Wasserstoff, den ich electrolytisch mit vier Bunsen'schen Elementen durch Zersetzung von 16 proc. schwefelsäurehaltigem, destillirtem und ausgekochtem Wasser herstellte. Um sicher zu sein, dass kein Sauerstoffbläschen in den Wasserstoffcylinder mit hineingeriethe, wurde die positive Electrode in ein anderes Gefäss eingetaucht, das mit dem ersten durch einen Heber in Verbindung stand.

Zur Einführung des Gases in den Apparat Fig. 1 diente ein zweiter Apparat Fig. 3, dessen Ende *k* mit der Quecksilberluftpumpe, *n* mit dem Gasbehälter und *m* mit dem Apparate Fig. 1 verbunden war. Zuerst wurden die Hähne *o* und *q* geschlossen und alle Luft ausgepumpt, dann der Hahn des Gasbehälters geöffnet und zugemacht, der ganze Apparat wieder ausgepumpt und das Verfahren so oft wiederholt, bis man

sicher annehmen konnte, dass die nicht auspumpbaren Gasreste Wasserstoff waren. Nach neuer Füllung wurde der Hahn *l* geschlossen und bei *o* Quecksilber eingegossen, sodass durch Oeffnung dieses Hahnes der Wasserstoff sich unter einem Druck grösser als eine Atmosphäre befand. Dies war nöthig, weil, um beim Einführen des Gases in den Hauptapparat das verdrängte Wasser austreten zu lassen, auch dessen anderer Endhahn *d* (Fig. 1) geöffnet und daher dem Wasserstoff der Ueberdruck gegen die äussere Luft gegeben werden musste. Wollte ich das Gas bei sehr geringem Drucke einführen, so verband ich diesen Hahn *d* mit der Quecksilberluftpumpe, um den Druck der Luft wegzuschaffen, somit den Ausfluss des Wassers aus dem Apparate zu ermöglichen. Bei den Versuchen mit kleineren Dichtigkeiten des Gases brauchte ich kein Quecksilber einzugiessen, da der Druck der Luft ganz fortgeschafft wurde.

In dieser Weise habe ich in den einen Theil des Apparates Fig. 1 electrolytisch entwickelten Wasserstoff eingeführt, während in dem anderen gesäuertes Wasser blieb. Die entstehende electromotorische Kraft war sofort:

(I) $(Pt_H) \mid H_2SO_4 \mid Pt = 0{,}643$ V.,

(II) $(Pt_H) \mid H_2SO_4 \mid Pt = 0{,}649$ V.,

und blieb constant.

Dieselben Versuche habe ich mit chemisch entwickeltem Wasserstoff gemacht, der mit aller Vorsicht aus chemisch reinem Zink mit chemisch reiner Schwefelsäure, unter Zusatz einer kleinen Spur Platinsulfat dargestellt war. Es ergaben sich folgende Werthe:

(III) $(Pt_H) \mid H_2SO_4 \mid Pt = 0{,}645$ V.,

(IV) $(Pt_H) \mid H_2SO_4 \mid Pt = 0{,}645$ V.,

Mittelwerth aus (I) — (IV) = 0,646 V.

Ein nach der Methode von **Beetz**, nur mit nicht so sorgfältig ausgekochtem Wasser angestellter Versuch ergab:

$$(Pt_H) \mid H_2SO_4 \mid Pt = 0{,}826 \text{ V.}$$

Man sieht daraus, eine wie grosse Rolle die Anwesenheit des atmosphärischen Sauerstoffes spielt, und darin liegt der Grund, warum die von anderen Forschern gefundenen Werthe so gross sind. Das Resultat war dasselbe, wenn ich anstatt Platinstreifen, wie sie **Beetz** angewendet hatte, die von mir

gebrauchten Platinelectroden benutzte, ein Zeichen, dass der gefundene Unterschied nicht durch die Grösse oder Beschaffenheit der Electroden bedingt war.

2. Electromotorische Kraft von Platin in Sauerstoff.

Die Versuche mit Sauerstoff wurden genau so ausgeführt, wie diejenigen mit Wasserstoff. Die Grösse der electromotorischen Kraft war für die mit electrolytischem Sauerstoff beladene Platte:

(I) $\quad Pt \mid H_2SO_4 \mid (Pt_O) = 0{,}373$ V.,

für mit chemisch aus $KClO_3$ dargestelltem Sauerstoff:

(II) $\quad Pt \mid H_2SO_4 \mid (Pt_O) = 0{,}372$ V.,

(III) $\quad Pt \mid H_2SO_4 \mid (Pt_O) = 0{,}372$ V.,

Mittelwerth aus (I) — (III) = 0,372 V.

Nach 22 Stunden ergab sich = 0,424 V. Hier stieg also im Laufe der Zeit die electromotorische Kraft langsam an.

Führte ich zu einer Electrode Wasserstoff, zu der anderen Sauerstoff, so war:

$$(Pt_H) \mid H_2SO_4 \mid (Pt_O) = 1{,}02 \text{ V.},$$

d. h.: $(Pt_H) \mid H_2SO_4 \mid (Pt_O) = (Pt_H) \mid H_2SO_4 \mid Pt + Pt \mid H_2SO_4 \mid (Pt_O)$

$$= 0{,}646 \text{ V.} + 0{,}372 \text{ V.} = 1{,}02 \text{ V.}$$

Beetz fand für Sauerstoff sehr kleine Werthe, jedenfalls weil sein Wasser schon selbst Sauerstoff enthielt. Als ich seinen Versuch mit derartigem Wasser wiederholte, ergab sich auch bei mir:

$$Pt \mid H_2SO_4 \mid (Pt_O) = 0{,}190 \text{ V.}$$

Während sich also oben die electromotorische Kraft von Sauerstoff als ca. die Hälfte der Kraft mit Wasserstoff ergab, war sie bei Beetz nur $^1/_5$.

Nimmt man die Summe der electromotorischen Kräfte von (Pt_H) und (Pt_O) nach Beetz, so erhält man:

$$(Pt_H) \mid H_2SO_4 \mid (Pt_O)$$
$$= 0{,}826 \text{ V.} + 0{,}190 \text{ V.} = 1{,}02 \text{ V.}$$

Die Summe ist also dieselbe, wie die von mir erhaltene, der Unterschied liegt aber darin, dass die von mir und von Beetz gefundenen Einzelwerthe für Wasserstoff und Sauerstoff verschieden sind.

3. Einfluss der Dichtigkeit der Gase.

Ich habe ferner geprüft, ob sich die electromotorische Kraft ändert, wenn die Gase in dem Apparate verschiedene Dichtigkeiten besitzen. Es hat sich ergeben, dass die electromotorische Kraft bei verschiedenen Dichtigkeiten sehr wenig oder gar nicht von der Dichtigkeit des Gases abhängig ist. Dabei variirte ich den Druck von 20 mm bis zu $2\frac{1}{2}$ Atmosphäre.

Um das Gas bei grösserem Drucke als einer Atmosphäre in den Apparat einzuführen, schob ich über das Ende *s* des zweiten Apparates (Fig. 3) einen Kautschukschlauch, dessen anderes Ende mit einem Glastrichter verbunden war, dann füllte ich den Schlauch mit Quecksilber, sodass ich durch Heben und Senken des Trichters beliebige Druckhöhen erzeugen konnte.

Als Beispiele mögen folgende Versuche dienen:

Druck	H	O
20 mm	0,643 V.	0,373 V.
1 Atm.	0,645 „	0,372 „
$2\frac{1}{2}$ „	0,645 „	0,372 „

Der oben ausgesprochene Satz gilt mit Sicherheit in dem von mir geprüften Bereich. Für noch kleinere Dichtigkeiten hat F. Kohlrausch[1]) berechnet, dass die electromotorische Kraft der Dicke des sich auf der Oberfläche der Electrode ansetzenden Gases proportional ist, bis zu einer Beladung des Quadratmillimeters der Electrode mit etwa $0{,}0_8 1$ mg Wasserstoff, resp. $0{,}0_8 8$ mg Sauerstoff. Bei diesen Versuchen dürfte indessen wohl noch zu beachten sein, dass durch Polarisation entwickeltes Gas sich nicht allein auf der Oberfläche der Electroden verdichtet, sondern in dieselben hineindringt, wie die Versuche der Herren Crova[2]), v. Helmholtz[3]) und Root[4]) beweisen.

1) F. Kohlrausch, Gött. Nachr. 23. p. 453. 1873.

2) Crova, Mondes 5. p. 210. 1864; Wied. Galv. (2) 1. p. 306.

3) v. Helmholtz, Monatsber. d. Berl. Acad. d. Wiss. 1873. p. 587.

4) Root, Monatsber. d. Berl. Acad. d. Wiss. 1876. p. 217.



4. Einfluss der Temperatur.

Beetz[1]) behauptet, die electromotorische Kraft der Gasketten nehme mit der Erhöhung der Temperatur ab, und auch Macaluso[2]) ist zu demselben Resultat für schwach polarisirte Electroden gekommen, er findet aber die Kraft constant bei stark polarisirten Electroden.

Ich habe bei den drei erwähnten Drucken die Versuche über die Veränderung der electromotorischen Kraft mit der Erwärmung in verschiedener Weise variirt.

Erstens wurden beide Hälften des Hauptapparates gleichzeitig auf dieselbe höhere Temperatur bis zu 70° C. gebracht. Zweitens hielt ich die Hälfte, in der das Gas sich befand, auf constanter Temperatur und erwärmte nur die mit Wasser gefüllte, und drittens kehrte ich diesen Versuch um.

Um die Temperatur in beliebiger Höhe constant zu erhalten, benutzte ich den von Ostwald erfundenen Thermostaten.

Mein Resultat war, dass die electromotorische Kraft unabhängig von der Erhöhung der Temperatur ist, auch bei verschiedenen Drucken.

Ich theile nur zwei Tabellen mit Resultaten nach der dritten Versuchsanordnung mit, da einseitige und beiderseitige Erwärmung dieselben Werthe ergab:

Tabelle für Wasserstoff.

El. Kraft in Volt	H	H_2SO_4
0,653	0° C.	0° C.
0,646	17	0
0,646	18	0
0,642	20	0
0,652	25	0
0,637	30	0
0,653	40	0
0,646	60	0
0,646	70	0
Mittelw. 0,647 V.		

Tabelle für Sauerstoff, 22 Stunden nach der Einführung des Gases.

El. Kraft in Volt	H	H_2SO_4
0 424	0° C.	0° C.
0,4245	14	0
0,4242	24	0
0,425	35	0
0,4255	40	0
0,4257	50	0
0,4257	60	0
0,4258	70	0
Mittelw. 0,425 V.		

1) Beetz, Pogg. Ann. **79**. p. 109. 1871.

2) Macaluso, Ber. d. königl. sächs. Ges. d. Wiss., Math.-phys. **25**. p. 306. 1873.

Beim Wasserstoff ist also die electromotorische Kraft dieselbe geblieben. Beim Sauerstoff ist zwar ein kleiner Unterschied vorhanden, der jedoch nicht von der Steigerung der Temperatur entstanden zu sein scheint, sondern dem Umstande zuzuschreiben ist, dass die electromotorische Kraft der Sauerstoffkette langsam mit der Zeit zunimmt.

Eine Aenderung der Kraft mit der Steigerung der Temperatur, wie Beetz sie annimmt, scheint mir nur dann eintreten zu können, wenn die Erwärmung so stark ist, dass sie das occludirte Gas aus den Electroden auszutreiben im Stande ist.

5. Versuche mit Platinsulfat.

Schliesslich habe ich noch in Hinblick auf die Theorie von Warburg eine Reihe von Versuchen angestellt, bei welchen die Flüssigkeit der Gaskette mit einer Lösung aus Platinsulfat versetzt war. Die Lösung enthielt 79,74 mg Platin auf 100 g.

A. a) In den einen Theil des Apparates habe ich ein Gemisch von 1 l der überall verwendeten verdünnten Schwefelsäure mit 6 g Platinsulfatlösung eingeführt, in dem anderen die reine Säure belassen. Es ergab sich:

$$Pt \mid H_2SO_4 \mid Pt(SO_4)_2 \mid Pt = 0{,}226 \text{ V.}$$

Die electromotorische Kraft stieg langsam an.

b) 12 g Platinsulfatlösung in 1 l Säure:

$$Pt \mid H_2SO_4 \mid Pt(SO_4)_2 \mid Pt = 0{,}272 \text{ V.}$$

Der Strom fliesst durch die Flüssigkeit von der Säure zu der Platinlösung.

B. Wenn ich zu der 12 g Platinsulfatlösung enthaltenden Seite Sauerstoff zuführte, so blieb er ohne Einfluss, während er an die andere, nur in der Säure befindliche Electrode gebracht, die Kraft sofort auf Null reducirte und dann sogar eine schwache Kraft in der entgegengesetzten Richtung = 0,056 V. erzeugte.

C. Anders verhält sich die Sache für Wasserstoff. Bei Einführung des Wasserstoffs in den mit schwefelsaurem Wasser allein gefüllten Theil ergab sich eine grössere Kraft, als der Wasserstoff allein ohne Platinsulfat an der anderen Electrode erzeugen konnte; dagegen wirkte er, in den platinsulfathaltigen



Theil gebracht, so, als ob das Platinsulfat gar nicht vorhanden wäre. Die electromotorische Kraft war = 0,645 V. und die Richtung des Stromes war von der mit Wasserstoff beladenen Electrode zu der Flüssigkeit.

D. Wurde von vornherein Platinsulfatlösung der ganzen Flüssigkeit der Kette zugesetzt, so ergab sich:

a) 1 g Platinsulfatlösung auf 1 l Säure:

$$Pt \mid (H_2SO_4 + Pt(SO_4)_2) \mid Pt = 0.$$

b) Die Concentration war dieselbe, aber auf einer Seite Wasserstoff hinzugebracht:

$$(Pt_H) \mid (H_2SO_4 + Pt(SO_4)_2) \mid Pt = 0{,}804 \text{ V.}$$

c) Dieselbe Concentration auf einer Seite Sauerstoff:

$$Pt \mid (H_2SO_4 + Pt(SO_4)_2) \mid (Pt_O) = 0{,}228 \text{ V.}$$

Die Summe von b) und c):

$$(Pt_H) \mid (H_2SO_4 + Pt(SO_4)_2) \mid (Pt_O) = 0{,}804 \text{ V.} + 0{,}228 \text{ V.} = 1{,}032 \text{ V.}$$

Bei den folgenden Versuchen wurde auf 1 l Säure 6 g Platinsulfatlösung zugesetzt. Es folgte:

a_1) $Pt \mid (H_2SO_4 + Pt(SO_4)_2) \mid Pt = 0.$

b_1) Auf einer Seite Wasserstoff:

$$(Pt_H) \mid (H_2SO_4 + Pt(SO_4)_2) \mid Pt = 0{,}946 \text{ V.}$$

c_1) Auf einer Seite Sauerstoff:

$$Pt \mid (H_2SO_4 + Pt(SO_4)_2) \mid (Pt_O) = 0{,}086 \text{ V.}$$

Die Summe von b_1) und c_1):

$$(Pt_H) \mid (H_2SO_4 + Pt(SO_4)_2) \mid (Pt_O) = 0{,}946 \text{ V.} + 0{,}086 \text{ V.} = 1{,}032 \text{ V.}$$

Also: Mit der Zunahme der Concentration fällt die Kraft an der Seite des Sauerstoffs, die des Wasserstoffs aber steigt um dieselbe Grösse, sodass die Summe constant bleibt.

Bei einem Zusatz von 1—12 g Platinsulfatlösung konnte ich für Sauerstoff, selbst nach 72 Stunden, keine Vergrösserung der sofort wahrgenommenen Kraft constatiren, während, wie oben angegeben, bei reiner Säure schon nach 22 Stunden eine merkliche Vergrösserung eingetreten war.

Die Gesammtheit aller Versuche würde sich nach der Theorie von Warburg folgendermaassen erklären lassen:

Die Wirkung des Wasserstoffs besteht darin, dass er das Platin um die Electroden herum ausfällt, die Lösung wird

also daselbst verdünnter, es tritt ein Concentrationsstrom ein, der von (Pt_H) durch die Flüssigkeit nach der anderen Electrode fliesst. Diese Concentrationsströme haben einen grösseren Betrag, wenn die Flüssigkeit einen Zusatz von Platinsulfat enthält, weil dann noch grössere Concentrationsunterschiede erzeugt werden. Dementsprechend sehen wir aus den Versuchen D.: a_1, b_1), dass die Kraft grösser ist als diejenige, die der Wasserstoff erzeugen konnte, wenn der Apparat mit reiner Säure gefüllt war. Dasselbe finden wir aus den Versuchen C., wenn der Wasserstoff in den Platinsulfatlösung nicht enthaltenden Theil eingeführt ist, dagegen wird die electromotorische Kraft dieselbe wie bei reiner Säure, wenn der Wasserstoff in den das Platinsulfat enthaltenden Theil des Apparates eingeführt wird, da er in diesem Falle das Platin ausfällt und so dieselben Bedingungen um die Electrode herum erzeugt, wie sie bei reiner Säure bestehen.

Dasselbe gilt für Sauerstoff, aber in entgegengesetztem Sinne, d. h. der Sauerstoff würde durch Auflösung Ströme erzeugen, die von reiner Säure zu der (Pt_O)-Electrode fliessen. Wenn der Sauerstoff in den mit reiner Säure gefüllten Apparat eingeführt ist, so sind nach Warburg die von Sauerstoff erzeugten Concentrationsunterschiede sehr gross und geben einen merkbaren Ausschlag. Enthält dagegen die Flüssigkeit Platinsulfatlösung, so wird das Verhältniss der Concentrationen sich um so mehr der 1 nähern, je mehr Platinsulfatlösung in der Flüssigkeit ist, da die von Sauerstoff aufgelöste Platinmenge jedenfalls sehr klein ist gegen die von vornherein der Flüssigkeit zugesetzte Menge.

Dabei möchte ich indess aus den vorliegenden Versuchen nicht ohne Weiteres schliessen, dass daneben nicht auch der Wasserstoff selbst bei seiner Occlusion in Platin die Stellung desselben ändern kann.

6. Electromotorische Kraft mit Kohlenelectroden.

Auf Grund der vorgetragenen Ideen von Warburg habe ich noch Versuche mit Electroden angestellt, bei denen eine Auflösung in der umgebenden Flüssigkeit ausgeschlossen war und auch durch Einführung von Gasen keine Ausfällung oder Auflösung stattfinden konnte, nämlich mit Kohlenelectroden,

und zwar habe ich sowohl Kohle von Glühlampen, als auch von Bogenlampen benützt. Die Kohle der Bogenlampen habe ich bis auf 1 mm Durchmesser abgeschliffen und sie 6 Stunden in HCl, 12 Stunden in H_2SO_4 und schliesslich in destillirtem Wasser ausgekocht.

Bei beiden Kohlensorten ergab sich weder bei Beladung mit Wasserstoff, noch mit Sauerstoff ein Strom. Kohlenelectroden verhalten sich also jedenfalls anders als Platinelectroden, was der Warburg'schen Auffassung durchaus entsprechen würde. Diese Erscheinungen an Gasketten mit Kohlenelectroden könnten leicht zu der Erwartung führen, dass bei Kohlenelectroden im Gegensatz zu Platinelectroden auch keine Polarisationserscheinungen auftreten. Diese Vermuthung hat sich aber nicht bestätigt, wie durch folgenden Versuch festgestellt wurde:

Ich hatte drei gereinigte Kohlenelectroden von Glühlampen an den Enden *a*. *b* und *h* mit schwarzem Siegellack angeschmolzen und führte nach der früher beschriebenen Weise bei *a* Wasserstoff und bei *b* Sauerstoff ein; bei Verbindung je zweier der Electroden mit dem Electrometer ergab sich kein Ausschlag. Dann hatte ich *a* und *b* mit einem Daniell zu einem Kreise geschlossen, und nachdem ich den Strom durchgeleitet hatte und die Batterie ausgeschaltet war, beobachtete ich den Polarisationsstrom von $C_H | C_O$, $C_H | C$ und $C_O | C$. Es ergab sich bei diesen drei Arten der Combination immer ein Strom, dessen Stärke von der Zeitdauer der Durchleitung des Stromes abhängig war, sodass ich bei verschiedener Zeitdauer verschiedene Werthe erhalten hatte.

Dass allerdings ein Unterschied zwischen dem Verhalten der Kohlen- und Platinelectroden auch bei der Polarisation bestehe, das zeigt der schnelle Abfall der electromotorischen Kraft, die an den Kohlen durch 5 Minuten langes Durchleiten eines Stromes von 1 Dan. hervorgerufen wurde. Im ersten Moment hatte die Kraft eine Stärke von 0,76 Dan. und war nach 5 Min. fast gleich Null. In der Fig. 4, wo als Abscissen die Zeiten und als Ordinaten die Ausschläge des Electrometers aufgetragen sind, habe ich diese schnelle Abnahme der Kraft bei Kohlenelectroden mit dem für Platin beobachteten langsamen Abfall zusammengestellt.

Ich möchte es indessen dahingestellt sein lassen, ob diese

Polarisationsversuche völlig einwurfsfrei sind. Die Kohlen sind nämlich porös, und da sie aussen in Quecksilber eintauchten, so könnte immerhin die Möglichkeit einer directen Berührung der Flüssigkeit mit dem Quecksilber vorhanden sein und eine Beeinflussung der Versuchsresultate durch diesen Umstand gegeben sein. Es würde lohnend erscheinen, diese Versuche mit grösseren Vorsichtsmaassregeln zu wiederholen. Ich theile sie mit, ohne einen unbedingten Schluss aus ihnen ziehen zu wollen.

Das Ergebniss meiner Versuche lässt sich in folgender Weise zusammenfassen:

1) Die electromotorische Kraft einer mit Wasserstoff beladenen Platinplatte gegen eine Platinplatte in gasfreier Schwefelsäure hat nicht die bisher gefundenen Werthe. Für Wasserstoff ist die Kraft vielmehr kleiner, d. h. = 0,646 V., für Sauerstoff grösser = 0,372 V.

2) Die electrolytisch entwickelten Gase Wasserstoff und Sauerstoff wirken ganz ebenso wie die chemisch entwickelten.

3) Durch Zusatz von Platinsulfatlösung verkleinert sich die electromotorische Kraft eines Sauerstoffelementes, die electromotorische Kraft eines Wasserstoffelementes dagegen wächst, und zwar derartig, dass die electromotorische Kraft eines Wasserstoff-Sauerstoffelementes durch Zusatz von Platinsulfatlösung nicht verändert wird.

4) Die electromotorische Kraft ist unabhängig von der Aenderung der Dichtigkeit und Temperatur des eingeführten Gases.

5) Kohlenelectroden verhalten sich in einem Gaselement oder bei Polarisation durch einen Strom wesentlich anders als Platinelectroden.

Zum Schluss sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geheimrath G. Wiedemann, für die Unterstützung bei dieser Arbeit meinen tiefstgefühlten Dank auszusprechen.

Leipzig, im Juli 1891.

IV. *Ueber Electrostenolyse;*
von Ferdinand Braun.

(Hierzu Taf. IV Fig. 6—10.)

---

1. In einer ersten Mittheilung[1]) hatte ich von einer Anzahl von Salzlösungen das folgende Verhalten nachgewiesen: theilt man einen mit der Flüssigkeit gefüllten Trog durch eine isolirende dünne Wand, in welcher eine schmale Spalte angebracht ist, so scheidet sich an diesem Spalt das Metall der Salzlösung ab, sobald man einen electrischen Strom durch die Flüssigkeit schickt, sodass es den Anschein hat, als wirke der Spalt selber wie eine Electrode. Die Erscheinung ist aber von allen seither bekannten electrolytischen Vorgängen dadurch charakteristisch unterschieden, dass nicht die hindurchgehende Electricitätsmenge, sondern die Intensität der Strömung ausschlaggebend ist. Hält man sich unterhalb einer gewissen Stromstärke, so bleiben die Wirkungen selbst bei stundenlangem Stromdurchgange aus. Erst wenn ein gewisser Werth überschritten ist, entsteht das Metall und dann meist so rasch, dass schon nach wenigen Secunden sichtbare Mengen vorhanden sind. Diese kritische Stromstärke habe ich als Grenzdichte bezeichnet. Bei günstigen Verhältnissen lässt sie sich recht scharf nachweisen. Es ist mir öfter vorgekommen, dass ein Strom von der relativen Intensität 100 über eine Stunde lang durch den Spalt floss, ohne dass Metallausscheidung an ihm eintrat, während eine Steigerung auf 105 sie herbeiführte. Es ist bekannt, dass die gewöhnliche Electrolyse eine solche Discontinuität, obschon man sie erwarten sollte, jedenfalls unter den bisher erreichten Versuchsbedingungen factisch nicht aufweist.

Um eine kurze Bezeichnungsweise, welche nur an die Thatsache sich anschliesst, zu haben, werde ich mir gestatten, die in Rede stehende Erscheinung Electrostenolyse (*το στενόν*, die Enge) zu nennen. Wo keine Verwechselungen zu befürchten sind, genügt es auch, von Stenolyse und stenolytischen Producten zu reden.

---

1) F. Braun, Sitzungsber. d. Berl. Acad. **47.** p. 1211. 1890. Wied. Ann. **42.** p. 450. 1891.

2. Die früher benutzten Scheidewände waren Glas, von ca. 1 mm Wanddicke, in welchem sich ein Sprung befand; ferner Glimmerblättchen von verschiedener Dicke, bis zu ca. 0,04 mm herunter, in die eine Spalte bis zu 0,06 mm Breite geschnitten war. Die Lösungen, bei denen Stenolyse beobachtet wurde, waren: Silbernitrat, Bleiacetat und Bleinitrat; Goldchlorid; Cobaltnitrat; Palladiumnitrat; Platinchlorid; Eisensulfat. — Keine Wirkung hatte ich gefunden bei Salzen von Nickel, Zink, Kupfer[1]), Wismuth, verschiedenen Lösungen von Alkalimetallen, ebensowenig bei Schwefelsäure und Salzsäure.

3. Die Grenzdichten sind, namentlich für verdünnte Lösungen, im allgemeinen nicht hoch. Sehr beträchtlich sind aber im Gegensatz dazu die Potentialgefälle, denen die Flüssigkeit unterworfen sein muss. Die Zahlen, welche ich p. 459 meiner ersten Abhandlung gab, will ich in der Weise erweitern, dass ich die auf den Electroden herrschende Potentialdifferenz hinzufüge. Der grösste Theil dieses Potentialgefälles liegt in dem engen Flüssigkeitscanale. Ich habe es nicht direct gemessen. Da es aber zunächst nur auf ein ungefähres Bild ankommt, so will ich das im weiteren Flüssigkeitsraume auftretende Gefälle vernachlässigen, ferner annehmen, dass es im Canale gleichmässig sei und in der letzten Spalte der folgenden Tabelle das aus der Dicke des Glimmerblättchens berechnete Gefälle, welches auf eine 1 mm lange Schicht kommen würde, anführen.

Tabelle I. Silbernitrat.

Gehalt an Salz in 100 Lösung	Grenzdichte relativ	Grenzdichte absolut	Potentialgefälle wirkliches	Potentialgefälle auf 1 mm ber.
50	nicht erreicht	—	—	—
20	0,420 Amp.	6,88 Amp./mm²	37,6 Volt	940 Volt
10	0,210	3,44	30,1	752
5	0,110	1,80	27,7	692
2	0,032	0,524	26,1	652
1	0,0090	0,147	21,4	535
0,5	0,0030	0,049	26,8	670
0,1	0,0015	0,0246	32,2	805
0,05	0,0009	0,0147	32,0	800
0,01	0,0002	0,0041	36,0	900

1) Für eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür hat inzwischen Hr. Cantor (von der Annahme ausgehend, dass die Oxysalze zwar primär Stenolyse erleiden möchten, sich aber dadurch in Oxydulsalze ver-

Die Zahlen zeigen, dass die zur Stenolyse nöthige electromotorische Kraft ein Minimum hat für eine ca. einprocentige Lösung, um, wahrscheinlich sehr stark, anzuwachsen beim Uebergang zum ganz salz- oder ganz wasserfreien Zustande des Electrolyten.

Für die Salze, welche ich bisher überhaupt zerlegen konnte, scheinen die Grenzdichten immer von wesentlich gleicher Grössenordnung zu sein. Zum Vergleich gebe ich eine Beobachtungsreihe mit Eisensulfat; ein in Glimmer gebohrtes Loch, 0,113 mm lang und 0,0659 mm breit, diente zum Versuch. Der Flächeninhalt des Loches wurde unter der Annahme, es sei elliptisch, berechnet.

Tabelle II.

Eisensulfat, verglichen mit Silbernitrat.

Gehalt der Lösung an Salz	relativ	absolut
21 % = 1 Mol. auf 32 Mol. H_2O	0,0055 Amp.	0,234 Amp./mm^2
10,5 = 1 „ „ 72 „ „	0,0061 „	0,260 „
5,25 = 1 „ „ 152 „ „	0,0035 „	0,149 „
2,62 = 1 „ „ 314 „ „	0,0024 „	0,102 „
1,31 = 1 „ „ 636 „ „	0,0012 „	0,051 „
0,5 % $AgNO_3$ d. h. 1 Mol. auf 1880 Mol. H_2O	0,0004 „	0,017 „

4. Die Aufgabe, welche ich mir zunächst stellte, war, die Bedingungen der Stenolyse näher zu untersuchen, um daraus womöglich eine zu einer Erklärung führende Vorstellung ableiten zu können.

Aus den Zahlen der Tab. I kann man schliessen, dass die Ionen im Spalt sich mit grosser Geschwindigkeit bewegen müssen. Nach den Berechnungen von F. Kohlrausch[1], denen die Annahme zu Grunde liegt, dass alle Salztheilchen des Electrolyten gleichmässig an der Stromleitung betheiligt sind, würde die Geschwindigkeit (oder richtiger die Weglänge), welche die Ionen Ag und NO_3 durch

wandeln) im hiesigen Institut Stenolyse nachgewiesen. Auch bei Thalliumsulfat habe ich sie erhalten.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 206. 1879.

die Kraft 1 Volt/mm annehmen, resp. = 0,043 und 0,049 mm/Sec. betragen. Im obigen Versuche würden die Silberatome sich im Spalt pro Secunde um rund 26 mm von ihrer Stelle entfernt haben. Bei den darnach vielleicht sehr grossen Geschwindigkeiten, welche den Ionen zukommen, könnte man geneigt sein, die Electrostenolyse wie eine chemische Dissociation aufzufassen. Wenn ein gasförmiger Körper, z. B. HJ, beim Erhitzen sich zersetzt, ohne dass die Molecülzahl eine Aenderung erfährt, so scheinen mir zwar unsere Anschauungen über den Gaszustand nichts zu enthalten, wodurch ein Zusammengehen gleichartiger Atome a priori verlangt würde. Aber da erfahrungsmässig gesteigerte Temperatur, wenigstens im allgemeinen, die Bedingung für diese Umsetzung ist, so ist dies identisch mit Zunahme der Moleculargeschwindigkeit und der intramolecularen Bewegung. Entscheidend dürfte gerade die letztere sein; und während wir durch Wärmezufuhr gleichzeitig beide Bewegungen vergrössern, können wir bei Electrolyten durch den Strom vorzugsweise auf die intramoleculare Bewegung allein wirken. Nach dieser Auffassung würde der Strom einen dem thermischen Dissociationszustand ähnlichen schaffen. Die Producte der Dissociation würden sich, wie auch sonst, mit Vorliebe an rauhen Flächen abscheiden, und die Stenolyse gäbe vielleicht ein Mittel an die Hand, die Grösse der zur Dissociation nöthigen intramolecularen Bewegung zu schätzen.

Eine Consequenz dieser Anschauung würde sein, dass die Stenolyse bei gleicher Stromdichte eintreten müsste, unabhängig von der Weite der Oeffnung. Ich habe schon früher darauf hingewiesen, dass dies nicht der Fall ist. Die oben gegebene Tabelle zeigt das Gleiche, wenn man berücksichtigt, dass für einen engeren Spalt (Riss in Glasröhre von ca. $0{,}0_34$ mm Breite) ein Potentialgefälle von ca. 30 Volt/mm zur Zersetzung genügt, während bei dem weiteren Spalt etwa der 20fache Betrag gefordert wird.

Ein anderer hierher gehöriger Versuch ist der folgende: In ein dünnes Mikroskopdeckgläschen wurde vor der Lampe ein kleines Loch geschmolzen; es war von nahezu elliptischer Gestalt (0,46 mm breit, 0,66 mm lang). Dieses diente in 0,5 procentiger $AgNO_3$-Lösung als Diaphragma, nachdem

quer vor die Oeffnung ein 0,014 mm dickes Glasfädchen gespannt war. Als der Strom von 22 Accumulatoren hindurchgeleitet wurde, schied sich weder an den Seiten des Glasfadens, noch im allgemeinen an den Rändern der Oeffnung Silber aus. Nur in einer Ecke, da, wo der Glasfaden dem Rande dicht auflag, entstand Metall. Diese Beobachtung zeigt, dass der dünne Glasfaden einen Flüssigkeitsspalt nicht ersetzt.

In einem anderen in Deckglas angebrachten Loche von 0,171 mm Breite (an der schmalsten Stelle) war auch keine Stenolyse mehr zu erhalten. Aehnliches findet sich bei Löchern ungefähr gleicher Grösse in Glimmer. Gehen aber von einer solchen Oeffnung Risse aus, so scheidet sich in letzteren Silber ab, auch wenn die Oeffnung selber noch metallfrei ist. Wächst dasselbe allmählich bis zum Rande des Loches und entsteht dort eine Gasblase, welche sich allmählich soweit vergrössert, dass sie fast die Oeffnung ausfüllt, so erfolgen nun in dem verengten Canale rasch starke Ausfällungen von Metall.

In einem derartigen Loche (besonders auffallend fand ich es mit Eisensulfat) erscheint, wenn man es unter dem Mikroskop betrachtet, bisweilen ganz plötzlich mitten in der Oeffnung ein kleines, rasch wachsendes Gasbläschen und nachher zwischen Blase und Rand Metall. Bei aufmerksamer Beobachtung überzeugt man sich aber, dass das Gasbläschen erst entsteht, wenn schon seitlich, etwa in Rissen, Metall ausgeschieden ist, dass es von ihm in die Flüssigkeit hineinschiesst und sich nun, aus der wahrscheinlich mit Gas übersättigten Lösung, vergrössert.

5. Immerhin könnte man noch denken, der feste Rand begünstige, wenn nicht die Abscheidung, so doch das Haften des Metalles; dasselbe entstehe auch in der freien Flüssigkeit, falle aber zu Boden, ehe es zu einer deutlich sichtbaren Masse angewachsen sei. Um darüber eine Entscheidung treffen zu können, wurden Lösungen hergestellt, welche ausser 0,5 Proc. $AgNO_3$, resp. 1, 2 und 5 Proc. Gelatine enthielten. Tröge, welche dünne Glimmerplatten als Scheidewände enthielten, wurden mit der erwärmten und dann leicht flüssigen Gelatine gefüllt. Nach dem Abkühlen bis nahe auf 0° war

der Inhalt starr, während die Leitungsfähigkeit, wenigstens bei geringem Gelatinegehalt, keine wesentliche Verschlechterung erfahren hatte. Die Oeffnungen waren Spalten der gewöhnlichen Form, oder auch sehr spitzwinkelige Dreiecke. Das Metall schied sich auch hier immer an denselben Stellen aus, wo man es bei einer gleichviel Salz enthaltenden Lösung beobachtet hatte. Das Silber bleibt jetzt an seinem Entstehungsorte; da Strömung der Flüssigkeit und damit eine mechanische Fortführung von Metalltheilchen von den Electroden aus, vollständig ausgeschlossen ist, so ist das Auftreten des Metalles mitten in der durchsichtigen festen Masse ganz besonders überraschend. In der freien Oeffnung selber fand auch hier niemals Stenolyse statt. — Lässt man den Strom längere Zeit geschlossen, so schmilzt allmählich am Spalt die Gelatine, und es zieht sich von ihm aus in einem halbrunden Bogen ein Kranz von Gasbläschen in die Höhe.

Der Versuch war noch in einer anderen Absicht angestellt. Er lehrt uns, dass nicht die Beweglichkeit der ganzen Flüssigkeit in Betracht kommt, sondern dass nur die Geschwindigkeit derjenigen Theile, welche auch für die Diffusion und electrische Leitfähigkeit maassgebend sind, eine Rolle spielt.

7. Wenn ich nach dem Mitgetheilten eine Erklärung durch Analogie mit thermischer Dissociation fallen lasse, so möchte ich, ehe ich weiter gehe, zuvor einen Einwand beseitigen. Als Wände wurden bisher immer Silicate (Glas, Glimmer) verwendet. Von diesen ist der eine sicher ein electrolytischer Leiter. Bei den grossen Potentialgefällen, welche gebraucht werden, könnte nun ein Theil des Stromes durch die Wand seinen Weg nehmen, speciell durch die rechtwinklige Ecke, welche die Aussenfläche und der Canal miteinander bilden, dort Spuren Metall ausscheiden, und diese könnten durch den Strom fortwachsen.

Man beobachtet die Erscheinungen aber auch in anderen Wänden; z. B. wenn feine Oeffnungen angebracht sind in paraffinirtem Papier oder noch besser in altem, gut ausgetrocknetem Pauspapier; in Häutchen von Collodium und Guttapercha (Traumaticin), ferner in Rissen in Quarzplatten.

8. Noch besser werden diese Bedenken hinweggeräumt durch die Versuche, welche ich anstellte, um zu erkennen, wo eigentlich die Stenolyse beginne und zu deren Beschreibung ich mich jetzt wende. — Dass in einem gleichmässig dicken Canal gleichzeitig an allen Punkten die Flüssigkeit zersetzt werden sollte, hatte ich schon in meiner ersten Mittheilung nach allgemeinen Erwägungen als nicht wahrscheinlich bezeichnet. Eher könnte man denken, die Zerlegung beginne an Stellen, wo die Geschwindigkeit der Ionen rasch wechselt; wenn z. B. der Strom aus einem engen Canal in einen weiten Raum tritt, so würden die Kationen mit grosser Geschwindigkeit an die Discontinuitätsstelle hingetrieben, mit kleiner weitergehen. Es könnte daher eine Stauung derselben eintreten. Dass diese Annahme eine Störung des stationären Zustandes involvirt, dürfte nicht entscheidend sein bei der Frage, ob sie zulässig ist.

Ob eine solche Querschnittsänderung bestimmend sei, habe ich in verschiedener Weise zu prüfen gesucht; z. B. wurden mittelst eines besonders geschliffenen Bohrers conisch zulaufende Löcher in Glimmerblättchen gebohrt und in diesen die Stenolyse untersucht. Es konnte kein Unterschied mit geänderter Stromrichtung in der Grösse der Grenzdichte aufgefunden werden.

Die folgenden Beobachtungen zeigen dies noch deutlicher und führen in der Kenntniss der Bedingungen weiter. Ein Steinheil'sches Hohlprisma mit angesprengten Glasplatten wurde benutzt; der enge Raum zwischen dem Prismenkörper und der aufgelegten Glasplatte diente zur Stenolyse (Fig. 8); der mit Salzlösung gefüllte Hohlraum des Prismas nahm die eine Electrode, ein Becherglas, in welches das Prisma gestellt war, ebensolche Lösung und die andere Electrode auf. Da weder die mir damals zur Verfügung stehenden 22 Accumulatoren, noch die Spannung meiner Dynamomaschine (80 Volt) für Stenolyse unter diesen Bedingungen ausreichten, so habe ich die 22 Accumulatoren mit einer Batterie von 160 kleinen Latimer-Clark-Elementen der früher beschriebenen Form [1]) combinirt; der Strom, welcher etwa die vierfache Intensität des blossen Accumu-

1) F. Braun, Wied. Ann. 31. p. 870. 1887.

latorenstromes erreichte und sich Stunden lang leidlich constant hielt, genügte nun zur Stenolyse.

Hier änderte sich, wenn auch nicht plötzlich, so doch sehr rasch der Querschnitt des Flüssigkeitsraumes. Man beobachtete für eine bestimmte Stromrichtung die Stellen, wo sich Silber niederschlug. Dasselbe scheidet sich nicht etwa gleichmässig ab, wie es bei einem chemischen Process geschieht, sondern bevorzugt gewisse Orte, und in einer ganz besonderen Weise scheinen freilich die Uebergangsstellen zur Ausscheidung geeignet. Entfernte man dann aber mit Salpetersäure wieder das Metall, saugte mit der Wasserluftpumpe destillirtes Wasser und nachher Silbernitratlösung in den Zwischenraum und schickte durch ihn den Strom in der entgegengesetzten Richtung, so begann die Stenolyse wesentlich an den gleichen Punkten. Die Metallabscheidung schreitet von den ersten Ansatzstellen an durch die Flüssigkeit gegen die Stromrichtung fort; dadurch werden natürlich die Bilder, welche man nach längerem Stromdurchgang erhält, je nach der Stromrichtung verschieden.

Man kann kaum etwas Sicheres auf Grund weniger Beobachtungen sagen. Ich glaube aber aus zahlreichen und in verschiedenen Formen angestellten Versuchen schliessen zu dürfen, dass 1) nicht gerade die Stelle, wo die Strombahn sich erweitert oder verengert (wenn man im Sinne des Stromes geht) für den Beginn der Stenolyse entscheidet; es bleibt vielmehr, auch wenn die Stromrichtung umgekehrt wird, also an Stelle einer Erweiterung eine Verengerung tritt, wesentlich der gleiche Punkt bevorzugt; 2) man kann nicht durch eine rasche Querschnittsänderung bewirken, dass die Stenolyse an dieser Stelle beginnt. Ich habe z. B. vergebens versucht, dem sich niederschlagenden Metall einen bestimmten Ort anzuweisen, indem ich in eine ebene Glasplatte eine Anzahl Striche der verschiedensten Formen und Zusammenhänge einkratzte, eine zweite ebene Platte darauf legte, den Zwischenraum mit dem Electrolyten füllte und Stenolyse einleitete. Es war kein Einfluss der Ecken, der Querschnittserweiterungen oder dergleichen zu bemerken. Ebenso wenig gelang es in Glasschliffen, als Rinnen in den vorher untadelhaften Schliff eingedreht waren, dorthin den

Beginn der Stenolyse zu verlegen. Wenn einzelne Beobachtungen einmal auf einen Einfluss hindeuteten, wurde durch andere dem widersprochen. Auch als auf eine Planplatte eine zweite, deren Schmalseite eben geschliffen und möglichst scharfkantig war, unter schwacher Neigung (Fig. 6) aufgesetzt wurde, fand sich die Metallabscheidung zwar immer von der engsten Stelle ausgehend; bei umgekehrter Stromrichtung fing sie aber immer genau an denselben Punkten an. Dass nicht die ganze Kante gleichmässig wirkte (vgl. Fig. 7), rührte, das scheint mir jetzt unbedenklich anzunehmen, davon her, dass der Rand stellenweise ausgesprungen war.

9. Die Beobachtungen mit dem Hohlprisma lehren nun auch, wie die Stenolyse von den Querdimensionen des durchflossenen Leiters abhängt. Fig. 8 ist eine ziemlich genaue Abbildung der Metallabscheidungen; man liess den Strom, damit man die Anfangsstellen gut unterscheiden könne, nur einige Minuten geschlossen. Die nummerirten gebogenen Linien sind die Newton'schen Ringe; der mit 0 bezeichnete Raum ist vom schwarzen Fleck ausgefüllt; der Pfeil bezeichnet die Stromrichtung. Das Silber wächst immer wesentlich radial, und man beobachtete weder im hier wiedergegebenen Versuch, noch in anderen einen deutlich ausgesprochenen Einfluss der Dicke. Wenn die Stenolyse auch mit Vorliebe am Rande anfängt, so kommen doch auch Abscheidungen mitten im capillaren Raume vor; es sind also irgend welche locale Einflüsse da, aber es ist mir nicht gelungen, sie zu beherrschen. Die Platten waren im obigen Versuch sorgfältig gereinigt.

Indem ich ein sehr dünnes Glimmerblättchen zwischen Prisma und Planglas schob und mit Kitttropfen alles aneinander befestigte, habe ich Silberabscheidung noch im sechzehnten, selbst im zwanzigsten Ring (rund 0,003 mm Dicke) erhalten können; andererseits auch im dunkeln Raum an Stellen, wo die Dicke, gleichmässige Neigung der Lamelle vorausgesetzt, etwa zu dem zehnten Theil einer Viertelwellenlänge, d. h. zu $0{,}0_4 14$ mm sich berechnen würde. Erinnert man sich, dass in Spalten noch von 0,06 mm Weite Stenolyse eintritt, so übersieht man, in wie weiten Grenzen die Breite variiren kann.

Da Stenolyse in solchen Versuchen auch mitten unter dem Planglase erfolgt, so beweist dies unzweideutig, dass Leitung durch die Wand keine Rolle spielt.

10. Es ergeben sich nun verschiedene bequeme Versuchsformen zum Nachweis und Studium der Erscheinungen; z. B. man benutzt den Raum, welchen man erhält, wenn man auf eine Planplatte eine zweite, mit ihrer schmalen und eben polirten Seite aufsetzt. — Bequemer ist es, auf den ebenen Boden eines Glastroges oder eine eingelegte Planplatte ein unten eben geschliffenes, eventuell polirtes Glasrohr zu stellen. Die Röhre scheint sich mit grosser Regelmässigkeit aufzusetzen, wenigstens differirten die Widerstände der Flüssigkeit in verschiedenen Versuchen gewöhnlich nur um einige Procent voneinander. Sind Platte und Röhre gut eben, so hält sich eine Niveaudifferenz der Flüssigkeit tagelang, scheinbar sogar ohne Aenderung, sodass man geneigt sein könnte, eine statische Reibung der Flüssigkeit anzunehmen. Ich überzeugte mich aber, als Fuchsin der inneren, höher stehenden Flüssigkeitssäule hinzugefügt war, dass nach mehreren Stunden wenn auch schwache, so doch unverkennbare Rothfärbung im Wasser des äusseren Gefässes eingetreten war.

Auch hier findet die Zersetzung nicht gleichzeitig an allen Stellen statt. — Man beobachtet am bequemsten, indem man die Unterseite des Glasgefässes freistellt, in einem untergelegten Spiegel.

11. Die bis jetzt angeführten Thatsachen schliessen eine Wirksamkeit der Ränder als Leiter oder Krystallisationspunkte aus; es könnten aber die durch den Contact mit der Flüssigkeit entstehenden electrischen Wandschichten eine Rolle spielen. Dass alle Wände, unabhängig von der Substanz, sich gleich verhalten, würde nichts dagegen beweisen; denn nach den seitherigen Erfahrungen fällt bei allen wässerigen Lösungen und den verschiedensten Wänden der positive Theil der an ihnen gebildeten Doppelschicht in die Flüssigkeit. Dieser der Flüssigkeit nähere Theil könnte den Eintritt des Kations in den Raum erschweren, während das einmal eingetretene Ion, kurz nachdem es die Uebergangsstelle passirt hat, nicht mehr beeinflusst würde. Man

kann nun wenigstens einen Rand leicht eliminiren durch die folgende Versuchsanordnung.

Ein kurzes Glasröhrchen wird auf eine Platte gekittet; sein oberes, offenes Ende ist eben geschliffen. Man setzt es in einen Glastrog und gibt in diesen, sowie in das Röhrchen den Electrolyten. Man kann der Oberfläche der Flüssigkeit eine Form geben, wie sie die Fig. 9 zeigt. Die Flüssigkeit ist dabei zusammenhängend, ohne dass die Kuppe abfliesst[1]); leitet man nämlich einen Strom von der Electrode *A* nach *B* oder umgekehrt, so zeigt der Multiplicator einen Ausschlag und es bilden sich an der scharfen Kante *α* die stenolytischen Producte; die Ausscheidung beginnt immer an der dünnsten Stelle des Flüssigkeitskeiles; das Metall wächst dem Strom entgegen. Man kommt hier mit verhältnissmässig kleinen electromotorischen Kräften aus. — Die Metalle, namentlich Silber, legen sich vorzugsweise der Flüssigkeitsoberfläche an; dies kann von der voluminösen Beschaffenheit des Silbers herrühren. In der That beobachtet man bei grossen Stromstärken das früher beschriebene Leuchten, welches eingeschlossenen Wasserstoff andeutet.

12. Mit dieser Versuchsform lässt sich auch die Frage erledigen, ob etwa einer raschen Aenderung in der Richtung der Stromfäden eine Bedeutung zukommt. Wenn electrolytische Leitung an den Transport materieller Theilchen geknüpft ist, so ist die Annahme einer Trägheit der electrischen Bewegung eine natürliche Consequenz und man kann sich Vorstellungen bilden (in Analogie zu der Gastheorie), welche zu einer localen Vergrösserung der Dichte einzelner Ionen (in der Volumeneinheit) führen. Der folgende Versuch lässt aber nichts derartiges erkennen.

Benutzt man ein schräg abgeschliffenes Glasrohr (Fig. 10), so tritt die Metallabscheidung, obschon die Tangente an die Flüssigkeitsoberfläche auf der einen Seite fast stetig, auf der anderen Seite dagegen sehr plötzlich ihre Richtung ändert, doch überall mit merklich der gleichen Leichtigkeit auf.

---

1) Es scheint dies aber nur möglich zu sein, wenn beiderseits vom Rande Flüssigkeit von gleicher Beschaffenheit, bezw. gleicher Capillarconstante sich befindet.

13. Die zuletzt angeführten Versuche machen einen Einfluss der Doppelschichten an der Wand sehr unwahrscheinlich. Um aber den Kreis der zur Erklärung verwendbaren Umstände möglichst einzugrenzen, schien es mir höchst wünschenswerth, die Wände ganz zu beseitigen, und ich habe darauf viel Mühe verwendet. Mit freihängenden Membranen konnte ich keine Resultate erzielen; auch freie Flüssigkeitscylinder waren von stabiler Form nicht in der nöthigen Dünne herzustellen; endlich gaben feste Electrolyte, wie AgJ, Ag_2S keine Entscheidung. Ich versuchte es daher wieder mit gelatinösen Substanzen (0,5 Proc. $AgNO_3$, 2 Proc. Gelatine). Als ich eine ebene Fläche dieser Gallerte mit der möglichst scharfen Kante eines zweiten Stückes sich berühren liess und einen Strom hindurchschickte, war jedoch keine Stenolyse zu bemerken. Die Masse ist aber auch noch weit vom eigentlich festen Zustande entfernt; die anfangs kleine Berührungsfläche zweier Gelatineklumpen verbreitert sich von selber, und wenn gar die Wärmewirkung des Stromes hinzukommt, so sind die dünnsten Stellen bald so ausgeflossen, dass ein negativer Erfolg nicht mehr auffallen kann. Ich versuchte daher kurz dauernde Ströme von möglichst hoher electromotorischer Kraft; es gelang. wenigstens in einigen Versuchen ein unzweifelhaftes Resultat zu erhalten, und zwar in der folgenden Weise: Eine Leydener Batterie von 16 grossen Flaschen wurde von einem Inductionsapparat durch eine gegenüber gestellte Spitze geladen; sie entlud sich durch ein Funkenmikrometer und den Electrolyten. Die Kugeln des Mikrometers waren 0,1 mm voneinander entfernt, dem Entladungspotentiale von 700 Volt entsprechend. Bei dieser kleinen Funkenstrecke erfolgt die Entladung continuirlich; in einem Glastrog mit Glimmerwand und Spalte treten am letzteren keine Funken auf, aber bald an den Electroden und im Spalt Metallabscheidung.

In den Schliessungskreis der Batterie wurde nun die Silbergelatine gebracht, und zwar in der folgenden Weise vorbereitet. In einen flachen Glastrog hatte man die erwärmte Masse gegossen, diese abgekühlt und bei Frostwetter einige Zeit vor das Fenster gestellt. Es friert dann eine Reihe spiessförmiger Eiskrystalle aus; dadurch wird die Oberfläche

mit scharfen Kanten durchsetzt, und diese Rauhigkeit bleibt, auch wenn die Gelatine wieder ins Warme gebracht wird. Solche feine scharfe Erhebungen habe ich auf mechanischem Wege nicht herstellen können. Man legt nun auf die Gelatine einen zweiten, etwa 1 ccm grossen Gallertbrocken von unregelmässiger Gestalt auf, sodass er nur durch sein eigenes Gewicht sich aufdrückt. Die Electrode soll ihn eher heben als pressen. Die Gelatinemassen werden sich im allgemeinen zunächst einmal in grösseren Flächen berühren; dies wird schon deshalb zugelassen, dass sicher keine Entladungsfunken zwischen ihnen entstehen; man wird es aber, wenigstens nach einigen Wiederholungen treffen, dass sie ausserdem auch in wenigen, recht schmalen Stellen zusammenstossen. Nachdem die Entladungen eine Zeit lang hindurchgegangen waren, habe ich deutliche Silberabscheidung, meist an mehreren Stellen, gefunden; in einem Versuch hatte sich auf der unteren Gelatinescheibe ein 1,5 mm langer dendritischer Silberkrystall ausgeschieden. Unter dem Mikroskop waren keine festen Partikelchen in der Nähe zu sehen. Funkenentladung zwischen der Gelatine war während des Versuches im verfinsterten Raume nicht zu bemerken gewesen und ist nach den angegebenen Vorsichtsmaassregeln auch wohl mit Sicherheit ausgeschlossen.

Ich nehme demnach an, dass auch in einer freien Flüssigkeitsmasse die Stenolyse auftritt.

14. Die Versuche mit der Leydener Flasche lehren gleichzeitig, dass auch kurz dauernde Stromstösse wirksam sind; ferner sollte geprüft werden, ob Substanzen, für welche ich keine Zersetzung bei den geringen Potentialdifferenzen der galvanischen Kette erhalten hatte, nicht so hochgespannten Strömen gegenüber sich stenolysirbar erweisen würden; endlich ob man für stenolytische Leiter nicht die Weite des Flüssigkeitscanales vergrössern kann, wenn man die Potentiale entsprechend erhöht. Alle diese Versuche haben aber keine Erweiterung der Thatsachen nach der positiven Seite hin ergeben; z. B. habe ich mit verdünnter Kupfervitriollösung und einem Glimmerspalt, in welchem Silberlösung bald deutlich zersetzt wurde, trotz starker Abscheidung von Kupfer an der Electrode keine stenolytische Wirkung beobachtet.

Desgleichen, um auf die zweite Frage zu kommen, konnte ich mit 0,5procentiger Silbernitratlösung in einem Glimmerloche von 0,14 mm weder bei 0,1, noch bei 0,3 mm Schlagweite (d. h. resp. 700 und 2100 Volt) Metallabscheidung erzielen.

Waren in denselben Entladungskreis als stenolytische Oeffnungen 1) ein Glimmerloch der angegebenen Weite; 2) ein Glasröhrchen von resp. 0,32 und 0,210 mm Durchmesser geschaltet, alles mit 0,5procentiger $AgNO_3$-Lösung gefüllt, so konnte in keinem Falle Stenolyse constatirt werden, selbst nachdem die Schlagweite bis auf 2 mm gesteigert war. Bei diesem hohen Potentiale schossen aus dem Glimmerloche mit jeder Entladung Gasblasen heraus. In einem nur 0,16 mm weiten Rohre fanden sich zwar nach dem Versuche an einzelnen Stellen schwache Metallringe; da sich aber im Rohre dann auch immer Gasbläschen gebildet hatten, so kann daraus nicht gefolgert werden, dass durch Vergrösserung des Potentials auch in weiteren Oeffnungen Stenolyse zu erreichen sei. Es bestätigen sich vielmehr lediglich die früheren Thatsachen und die Gesammtheit derselben führt zu dem Schluss, dass 1) eine gewisse Stromdichte erreicht sein muss; 2) der Querschnitt des Flüssigkeitscanales eine gewisse absolute Grösse nicht überschreiten darf; 3) dass die Wände lediglich das Mittel sind, in bequemer Weise den engen Canal herzustellen.

15. Nachdem wir diese Resultate erhalten haben, werden Versuche, wie der folgende, beweiskräftig und durch ihre Bequemlichkeit angenehm. Man tränke eine Thonzelle mit einer stenolysirbaren Flüssigkeit; ein Stück einer ebenso durchfeuchteten Thonzelle wird mit einer scharfen Kante auf die erste gestellt. Man bringe nun an die Berührungsstelle noch so viel Flüssigkeit, dass daselbst ein Tropfen hängen bleibt und leite einen Strom von entsprechender electromotorischer Kraft hindurch. Man wird keine Wirkung beobachten. Allmählich wird der Tropfen von den Zellen aufgesaugt, und sobald er ganz oder fast ganz verschwunden ist, d. h. die Flüssigkeiten nur noch in einer ganz schmalen Linie zusammenhängen, entsteht ein (bei Silber tiefschwarzer) Metallstrich auf der Zelle.

16. Wenn nun auch die Contactladungen der Wände ohne Wirkung sind, so bleiben doch noch die Ladungen derselben mit freier Electricität zu berücksichtigen. Nimmt man an, freie Electricität in Electrolyten sei gleichbedeutend mit freien Ionen, so muss man der electrischen Oberflächenschicht eine Dicke zugestehen, welche mit den Maassen des Spaltes, wenigstens in manchen Fällen, einigermaassen vergleichbar wird, und wenn es sich um Wirkungen auf moleculare Abstände handelt, so könnten diese Schichten doch einen aus der Theorie nicht ohne weiteres ersichtlichen Einfluss haben. Dagegen spricht aber der Umstand, dass sich an den Erscheinungen nichts ändert, wenn man die Oberfläche (durch geeignet vorgeschaltete Widerstände) einmal mit freier positiver, das andere mal mit negativer Electricität geladen hat. Auch eine Ladung des ganzen Systems sollte keinen Einfluss haben. Als selbstverständlich ist dies zu betrachten, sobald man zugiebt, dass die electrostatischen Kräfte auf das Innere des Leiters sich aufheben. Da aber die Wirkungen doch immer von der Oberfläche anfangen, so schien mir ein Versuch nicht ganz ohne Werth. Mit steigendem Potentialgefälle, d. h. auch steigender freier Ladung, nehmen die stenolytischen Wirkungen zu: eine erhöhte Ladung könnte also, wäre sie in Betracht zu ziehen, diese nur begünstigen. Ob dies der Fall ist, lässt die Beobachtung entscheiden. Es fand sich, als neun kleine Grove'sche Elemente ihren Strom durch eine stenolytische Zelle schickten, mit der relativen Intensität 67, welche allmählich auf 70 anwuchs, keine Stenolyse; auch nicht als das ganze vom Boden isolirte System mit einer Electrisirmaschine oder einem Inductionsapparat bis zu 10 cm Schlagweite geladen wurde; als aber die Stromstärke im nicht geladenen System auf 72 erhöht wurde, trat Stenolyse ein. Es ist also offenbar nur derjenige Differentialquotient des Potentiales, welcher für die Strömung entscheidend ist, in Betracht zu ziehen.

17. Ich komme nun zu den, wie mir scheint, sonderbarsten Erscheinungen. Es liegt nahe, auffälligere Wirkungen durch Anwendung von Membranen herbeizuführen; der Versuch zeigt aber, dass sie in denselben ausbleiben. Weder



in Filtrirpapier, noch in Pergamentpapier, auch nicht in Thonzellen, in einfach oder mehrfach zusammengelegter Leinwand habe ich, wenn alles gut durchfeuchtet war, Stenolyse beobachtet. Tritt sie ausnahmsweise einmal auf, so darf man annehmen, dass mehrere nicht durchtränkte Theilchen (grössere Holzfasern, Luftbläschen oder Luftcanälchen und dergl.) sich dicht gegenüber stehen. Es ist kaum anzunehmen, dass in allen diesen Stoffen die Dimensionen der Oeffnungen nicht passend seien; z. B. gehen durch Filtrirpapier bekanntlich sehr feine Niederschläge noch hindurch; andererseits findet man Stenolyse in dünnen Löchern, welche man in paraffinirtes oder geöltes Papier gestossen hat. Auch dass die Wanddicke etwa zu gering sei (es wäre ja möglich, dass eine gewisse Dicke überschritten sein muss) wird durch diese Thatsache ausgeschlossen. Endlich kann das Material, nach dem, was wir gesehen haben, auch nicht bestimmend sein. — Es bleibt also nur die Annahme übrig, dass viele dicht neben einander gelegene Oeffnungen sich gegenseitig beeinflussen. Das poröse Material, namentlich wenn aus Pflanzenfasern zusammengefilzt, ist nun schlecht definirt. In geöltem oder paraffinirtem Papier feine Oeffnungen so dicht nebeneinander anzubringen, dass je in einer einzelnen Stenolyse einträte, sie aber ausbliebe, wenn sie alle gleichzeitig dem Stromdurchgang frei gegeben sind, gelang nicht. Dagegen lieferten Versuche mit Hydrophan ein sicheres Ergebniss.

Dieser Körper, bekanntlich aus Kieselsäure bestehend, nimmt nach den Bestimmungen von Reusch[1]) 16 Proc. seines Gewichtes an Wasser auf; ein mit Flüssigkeit durchtränktes Stück desselben würde rund 25 Volumenprocent Flüssigkeit, 75 Proc. feste Masse enthalten. Um von der Grösse der Oeffnungen im Hydrophan ein ungefähres Bild zu bekommen, habe ich durch eine Platte von 1,95 mm Dicke, welche auf eine Glasröhre von 10,7 mm Durchmesser aufgekittet war, Wasser unter gemessenem Druck hindurchgepresst. Derselbe betrug im Mittel 49,8 cm Quecksilber; bei einer Temperatur von 16° C. gingen in 24 Stunden hindurch 0,08696 g Wasser. Rechnet man nun nach der Pois-

1) Reusch, Pogg. Ann. 124. p. 436. 1865.

seuille-Hagen'schen Formel unter der Annahme, die Platte sei von kreisförmigen Canälen durchsetzt, welche alle in der Richtung des Druckgefälles lägen, so ergibt sich für den dadurch erhaltenen mittleren Werth der Oeffnungen ein Durchmesser von $7 . 10^{-6}$ mm, d. h. ca. $^1/_{80}$ Wellenlänge. Die Zahl ist, abgesehen von den willkürlichen Annahmen der Rechnung, nicht sehr zuverlässig, weil die Platte an einer Kante etwas abgeschrägt und zweitens die freie Oeffnung auf beiden Seiten der Platte nicht gleich gross war. Immerhin gibt sie eine Vorstellung. Es ist anzunehmen, dass einzelne Oeffnungen unterhalb der berechneten Grösse, andere aber darüber maassen. Eine directere Controle für die grösste Oeffnung, etwa mit Quecksilber, das man gegen seinen Capillardruck hindurchzupressen versucht hätte, hatte nicht wohl Aussicht auf Erfolg; es würde ein mittlerer Druck von 175 Atmosphären verlangt, und es ist kaum zu hoffen, dass die Platte einen solchen aushält.

Es gelang nun, weder in der eben erwähnten, noch in anderen Hydrophanplatten, selbst mit den grössten mir zur Verfügung stehenden electromotorischen Kräften Stenolyse herbeizuführen. Dass der Strom die nöthige Stärke besass, lehrte aber der Versuch selber. Die Hydrophanplatte war nämlich auf das abgeschliffene Ende eines Glasröhrchens mit Siegellack aufgekittet. In der auf die Platte geflossenen Schicht desselben waren fast regelmässig kleine Oeffnungen (von geplatzten Bläschen); während in diesen bald Metall erschien, blieb der Hydrophan frei. Da ich in Quarzrissen Stenolyse erhielt, so kann das Material als solches nicht wohl hindernd sein. Man könnte aber noch denken, die Oeffnungen seien zu klein. Dass die Hohlräume des Hydrophans nicht zu eng sind, um chemische Processe überhaupt darin zu Stande kommen zu lassen, geht jedoch einmal aus der Reinigungsart der Hydrophanplatten hervor [1]), ferner daraus, dass Silbersalze in Hydrophan durch das Licht geschwärzt werden; auch kann man Silber von einer Electrode aus in denselben electrolytisch hineinwachsen lassen. Freilich, ob Stenolyse in Räumen von $^1/_{80}$ Wellenläge Dicke

1) Reusch. l. c. p. 432.

eintritt, kann ich nicht sagen, wenn ich auch im schwarzen Fleck der Newton'schen Ringe solche mit Bestimmtheit beobachtete bei Dicken, welche zu etwa $^1/_{40}$ Wellenlänge geschätzt wurden.

Entscheidend ist aber Folgendes: Als in eine 1 mm dicke, sehr gleichmässige und helle Platte (nach dem Aufkitten) Risse gemacht waren, welche die Platte der ganzen Dicke nach durchsetzten, war auch in den Sprüngen keine Stenolyse nachweisbar, selbst als ein Strom von 80 Volt benutzt wurde (Intensität = 0,028 Amp., in anderen Versuchen und dünneren Platten selbst 0,045 und 0,08 Amp.), während in den feinen Oeffnungen der darauf befindlichen Siegellackschicht Metall auftrat. Es verhalten sich demnach die Flüssigkeitsschichten in einem Hydrophanriss ebenso, als wenn sie von freier Flüssigkeit umgeben wären.

Auch Spalten in Pergamentpapier und Risse in Thonzellen (einem übrigens nicht sehr empfehlenswerthen Material) bestätigen dieses Resultat. Wo aber Hydrophan an eine undurchlässige Platte angrenzt, kann noch Stenolyse entstehen, ein Beweis, dass er nur die Wirkung schwächt, aber nicht vollständig hindert.

18. Durch diese Beobachtungen wird der Uebergang hergestellt vom Verhalten einer stenolysirbaren Flüssigkeit in enger Oeffnung zu dem in einem weiten Canale. Denkt man sich in eine freie Flüssigkeitsmasse, welche eine grosse Oeffnung erfüllt, isolirende Substanz eingelagert, derart, dass kleine, relativ weit voneinander entfernte Flüssigkeitscanäle entstehen, so findet in denselben Stenolyse statt. Vertheilt man aber die isolirenden Schichten zu immer dünneren Wänden, ohne an der Grösse der Oeffnungen selbst etwas zu ändern, so gelangt man zu einer Vertheilung, wo das ganze System sich wie eine nicht stenolysirbare Substanz verhält.

Ohne die Anschauungen schon jetzt in eine zu bestimmte und daher vielleicht den Erscheinungen nicht adäquate Form zu zwängen, darf man daher das Folgende sagen: Die einzelnen Theilchen einer stenolysirbaren Flüssigkeit üben auf eine, wenn auch kleine, so doch messbare Entfernung eine Wirkung aus, welche der stenolysirenden Kraft des Stromes

entgegen steht. Man denke sich den Querschnitt eines Flüssigkeitscanales zerlegt in Elemente ds und ds', im Abstand r voneinander, welche mit Flüssigkeit erfüllt sind, und dazwischen Elemente $d\sigma$ mit isolirender Substanz bedeckt; es sei A die stenolysirende Kraft des Stromes, bezogen auf die Einheit des Querschnitts, $f(r)$ eine von der Entfernung abhängende Gegenkraft, so hängt der Erfolg (ob Stenolyse eintritt oder nicht) ab davon, dass

$$A\,ds - ds\int f(r)\,ds' > \text{ als eine gewisse Grösse ist.}$$

Man kann das „entgegenwirkende Kraftintegral" klein gegen A machen: 1) indem man den Gesammtquerschnitt der ds' klein macht (gewöhnlicher Fall) oder 2) indem man durch häufig eingeschaltete grössere Stücke $d\sigma$ bewirkt, dass für die meisten ds' die Function $f(r)$ klein wird.

Ungemischte Eletrolyte (wie geschmolzene Salze) sind wahrscheinlich nicht stenolysirbar, weil das entgegenwirkende Kraftintegral zu gross ist; Verdünnung derselben kann man auffassen wie das Einschieben isolirender Schichten; mit noch mehr wachsender Verdünnung nähert man sich wieder dem Fall eines ungemischten und daher nicht stenolysirbaren Körpers.

Dass die Zersetzung immer am Rande beginnt, ist damit auch unmittelbar gegeben; für ihn hat das Integral den kleinsten von allen in dem Querschnitt möglichen Werthen; dass sie mit Vorliebe an den Enden des Canales beginnt, hätte man als eine Zunahme von A für diese Stellen zu deuten.

19. Wenn Flüssigkeiten sich nicht als stenolysirbar erweisen, so wird man dies formal so auffassen können, als sei die Kraft A zwar vorhanden, derselben setze sich aber entgegen 1) ein Widerstand seitens des einzelnen Flüssigkeitsfadens (gleichsam intramolecularer) und 2) das entgegenwirkende Kraftintegral der benachbarten Fäden. Hat das letztere einen beträchtlichen Werth und behält ihn wenigstens qualitativ bei, auch wenn das in ds gelegene Element stenolysirbar ist, so kann ein Zusatz eines nicht stenolysirbaren Electrolyten zu einem stenolysirbaren die zersetzende

Wirkung des Stromes abschwächen. Beobachtungen an gemischten Lösungen werden darüber entscheiden lassen. Hat man nämlich eine Lösung eines einzigen stenolysirbaren Electrolyten 1 und werde derselbe zerlegt bei der Grenzdichte J_1 oder dem Potentialgefälle im Spalt V_1, mischt man hinzu einen nicht stenolysirbaren Electrolyten 2 und denkt sich, wie es bei verdünnten, aber doch nicht zu salzarmen Lösungen angenommen werden darf, den Strom unter 1 und 2 vertheilt nach dem Verhältniss der Leitungsfähigkeiten, welche resp. λ_1 und λ_2 seien; sei J_2 die Stromstärke für den Leiter 2, wenn er allein da ist, J_{12} für den gemischten Electrolyten, so ist, abgesehen von einer Constanten, welche von den Dimensionen des durchströmten Electrolyten abhängt:

$$J_1 = \lambda_1 V_1; \qquad J_2 = \lambda_2 V_1$$
$$J_{12} = (\lambda_1 + \lambda_2) V_1 = J_1 + J_2.$$

Es entfällt daher auf den Electrolyten 1 auch nach der Mischung bei ungeändertem Potentialgefälle wieder der gleiche Partialstrom. Er sollte daher auch in der Mischung noch stenolysirt werden. Dies wird aber nicht mehr der Fall sein, wenn der zugefügte Leiter 2 auch eine hemmende Wirkung auf den Electrolyten 1 ausübt.

Beachtet man, dass bei gleichen Dimensionen des Electrolyten (und zu vernachlässigender Polarisation) die obigen Gleichungen auch bestehen bleiben, wenn man unter V_1 die Potentialdifferenz der Electroden versteht, so übersieht man, dass eine Prüfung der Relation im Princip einfach ist. Da es aber sehr schwer ist, grössere Beobachtungsreihen zu erlangen, deren Zahlen untereinander vergleichbar sind, so beschränke ich mich auf die Bemerkung, dass nach meinen seitherigen Versuchen ($AgNO_3$ mit Zusätzen von resp. $Ba(NO_3)$ und KNO_{32}) in erster Annäherung die Stenolyse wieder eintritt für den gleichen Partialstrom; wenn aber von dieser einfachen Regel Abweichungen vorhanden sind, wie es der Fall zu sein scheint, so gehen sie dahin, dass der zugesetzte, nicht stenolysirbare Leiter einen hemmenden Einfluss ausübt.

20. Die Erscheinungen lassen sich, auch wenn man lediglich auf dem bisher gewonnenen thatsächlichen Standpunkte stehen bleibt, zur Entscheidung mancher Fragen ver-

wenden; z. B. die Salze der Alkalien scheinen, wenigstens unter den günstigsten Bedingungen, die ich bislang herstellen konnte, nicht stenolysirbar zu sein. Jedoch ist eine Entscheidung auf directem Wege schwierig. Sicherer ist der Schluss aus den folgenden Beobachtungen. Cyansilbercyankalium besteht nach den Hittorf'schen Versuchen aus den Ionen Kalium einerseits, Cyansilbercyan andererseits. Alle Silbersalze, in denen Silber Kation ist, scheinen stenolysirbar; geprüft habe ich das Nitrat, Acetat und Sulfat; überhaupt dürfte nach allen seitherigen Erfahrungen nur das Kation entscheidend sein. Wäre Cyansilbercyankalium stenolysirbar, so könnte man daraus folgern, dass in ihm Silber Kation wäre. Da es aber nicht gelingt, dieses im Spalt zu zerlegen, so darf man daraus schliessen, dass Silber in ihm nicht Kation ist, und indirect des weiteren, dass die Kaliumsalze keine Stenolyte sind. — Eine Lösung von Chlorsilber in Ammoniak ist stenolysirbar und bei gleichem Procentgehalt an Metall ungefähr ebenso leicht, wie eine andere Silberlösung. Ich schliesse daraus, dass in ihm Silber Kation ist. — Platinchlorid ist stenolysirbar. Aber auch Natriumplatinchlorid, wenn es sicher keine freie Säure, ja selbst wenn es einen geringen Ueberschuss an Chlornatrium enthielt, zeigte die gleiche Eigenschaft. Ich folgere daraus (obschon diesmal gegen Hittorf), dass in ihm nicht Natrium Kation, wenigstens nicht alleiniges Kation ist, sondern gleichzeitig Platin electropositiven Bestandtheil desselben darstellt. Das ganze chemische Verhalten von Cyansilbercyankalium einerseits, Natriumplatinchlorid andererseits stimmt mit diesen Annahmen überein.

---

21. Ich habe im Vorstehenden die Thatsachen, soweit sie sicher festgestellt sind und zu einer Erklärung hinleiten können, im wesentlichen gegeben. Für die Auffassung des Vorganges entsteht nun zunächst die Frage: was heisst Metallabscheidung im Spalte? Man könnte denken, es bedeute, dass mehr Electricität einer Stelle zufliesst, als abfliesst, man also eine, wenn auch vielleicht nur vorübergehende Stauung derselben anzunehmen habe. Eine solche könnte durch irgendwie rückläufige Electricitätsbewegung hervorgebracht werden

etwa wie durch Wirbelbewegungen oder Wellen in fliessenden Gewässern eine locale Anhäufung von Materie und erhöhter hydrostatischer Druck geschaffen werden. Die Durchführung einer solchen Auffassung führt aber zur Annahme ganz willkürlicher Unsymmetrieen, zu denen kein Anhalt durch die thatsächlichen Bedingungen der Erscheinung gegeben ist.

Im unmittelbaren Anschluss an diese Erwägungen entsteht aber auch die Frage: wie gross ist eigentlich die beim Durchgange einer gegebenen Electricitätsmenge überhaupt frei gemachte Substanzmenge, speciell 1) wird neben dem augenscheinlich abgeschiedenen Kation auch primär das äquivalente Quantum Anion im Spalte frei? und 2) wird das nach dem Faraday'schen Gesetz verlangte Quantum Kation lediglich an der Kathode abgeschieden oder ist das im Spalt plus dem an der Electrode abgeschiedenen Metall das electrochemische Aequivalent?

Eine einwurfsfreie directe Beantwortung der ersten Frage ist fast ausgeschlossen, so lange man nur Stenolyte kennt, deren Kation das Wasser nicht zersetzt; vielleicht ist eine directe Prüfung bei den Cobaltsalzen möglich; doch erscheint mir die Entscheidung a priori einfacher und ebenso sicher. Sie ergibt sich mit der zweiten Fragestellung. Es scheint mir so in der Natur der Sache zu liegen, dass wo eine gewisse Electricitätsmenge eine Flüssigkeit verlässt, sie auch immer dort die gleichen Substanzmengen ausscheidet, ganz gleichgültig, was die Electricitätsmenge auf ihrem sonstigen Wege, ich möchte sagen, erfahren haben mag, dass wir an diesem Satze auch hier festhalten müssen. Es ist einfach eine Forderung des Causalitätsprincips oder der Eindeutigkeit der Naturerscheinungen, d. h. der Möglichkeit einer Erklärung derselben. Ich schliesse daher zunächst, dass an der Kathode die gleiche Electricitätsmenge, welche durch die Uebergangsstelle geht, auch die gleiche Metallmenge ausscheidet. Folglich ist das stenolytisch abgeschiedene Metall ein Quantum, welches zu diesem nach dem Faraday'schen Gesetz zu berechnenden noch hinzukommt. Die gleiche Schlussfolgerung gilt natürlich auch für das Anion, und daraus folgt: es trennen sich primär im Spalt Anion und Kation.

22. Damit werden auch die Thatsachen einfacher verständlich. Bei dem superoxydbildenden Silber könnte eine Abscheidung des Anions, die sich ja thatsächlich aus den Lichterscheinungen ergibt, durch secundäre electrolytische Processe erklärt werden. Bei Eisen würden schon neue Annahmen, für die bisher keine zwingenden thatsächlichen Gründe vorliegen, erforderlich sein. Dies fällt bei der so deducirten directen Spaltung weg. Die Ionen, welche auseinander gerissen sind, vermögen sich auch nicht mehr an ihrem Entstehungsorte zu vereinigen, so lange sie der electromotorischen Kraft des Stromes unterworfen sind. Dies schliesst natürlich nicht aus, dass sie an weiteren Stellen des Spaltes (eventuell in dem durch mechanische Kräfte erweiterten) wieder in der gewöhnlichen Weise aufeinander wirken. Auch dass aus einer Mischung zweier stenolysirbarer Substanzen, z. B. Eisenchlorür und Platinchlorid, im Spalte beide Metalle nebeneinander entstehen, während in freier Lösung nur Platin ausfallen würde (weil es durch gleichzeitig ausgeschiedenes Eisen sofort aus seiner Verbindung verdrängt wird), ist in Uebereinstimmung mit dieser Vorstellung. Endlich hat man auch Grund zu bezweifeln, ob selbst bei Silber das rasche Wachsen der stenolytischen Producte auf secundäre Wirkungen zu schieben sei, wenn man findet, dass am Spalt abgeschiedenes Metall aufhört zu wachsen (und gleichzeitig die Gasentwickelung), sobald man den Strom, ohne ihn zu öffnen, durch eingefügten Widerstand auf kleinere Intensität herabsetzt. Gesetzmässigkeiten zu finden, wird man freilich erst dann hoffen können, wenn es gelingt, die Metallabscheidung ganz zu vermeiden.

23. Der Vorgang selbst erscheint nach alledem genügend durchsichtig: ein directes Zerreissen des Molecüles in seine beiden Ionen, welches u. a. an die Bedingung gebunden ist, dass die treibende electrische Kraft eine bestimmte Höhe überschreitet. Es sieht also, was diesen Punkt betrifft, gerade so aus, als habe man denjenigen Process vor sich, den man früher immer als eine Consequenz aus der Vorstellung fest verknüpfter Molecüle betrachtete; der Umstand, dass die Erfahrung diese Folgerung nicht bestätigte, veranlasste bekannt-

lich Clausius zu der Annahme, die Ionen seien für sich beweglich und auch im nicht durchströmten Leiter, wenigstens theilweise, in einem stetigen Austausch begriffen. Es bleiben aber noch zwei Fragen zu erledigen: 1) welche Bedeutung hat die absolute Grösse der Oeffnung? Von allen Vorstellungen, welche ich mir bilden konnte, scheint mir die folgende am deckendsten zu sein. Es seien die Molecüle wenigstens theilweise nicht dissociirt; das wird wenigstens von den gerade sich begegnenden Theilmolecülen gelten; verhalten sie sich dann wie starre oder halbstarre Körper, so müssen sie andererseits auch durch ihre Ionenladungen Gebilde darstellen, welche wie Molecularmagnete aufeinander reagiren. Die Wirkung des Stromes wird daher in einem Richten derselben bestehen; dieser Richtkraft wirken aber entgegen die von den Molecülen auf sich selber gegenseitig ausgeübten Drehungsmomente — was man beim Magnetismus als die Quermagnetisirung bezeichnet. Die Thatsache der Stenolyse würde ich nun, indem ich mir des hypothetischen Charakters dieser Auffassung sehr wohl bewusst bin, dahin deuten: Stenolyse tritt nur ein, sobald die Molecüle ganz oder wenigstens bis zu einer gewissen Annäherung den Stromlinien parallel gerichtet sind. Da die desorientirende Wirkung selber zunimmt in dem Maasse, wie die Molecüle mehr und mehr gerichtet sind, so kann man sich wohl auch quantitative Ausdrücke bilden, welche die Eigenschaft besitzen, dass sie, sobald der Querschnitt eine gewisse Grösse überschreitet, immer grösser bleiben als die orientirende Kraft des Stromes. Diese Vorstellung erklärt, warum die Stenolyse am Rand beginnt und schliesst sich eng an die Beobachtungen mit dem Hydrophan an. Dass die Zersetzung immer nur an einzelnen Stellen beginnt, würde ähnlich sein wie bei dem Zerreissen eines Drahtes. Als Consequenz würde aus ihr fliessen, dass Verlängerung des Canales caet. par. die Erscheinungen begünstigen müsste, umgekehrt sollte sehr starke Verkürzung desselben hemmend wirken; denkt man sich bei endlicher Spaltbreite die Wanddicke schliesslich nur von molecularen Dimensionen, so sollte die Stenolyse ausbleiben. Dies ist auch a priori nicht unwahrscheinlich, da man auf diesem Wege offenbar auch einen Uebergang zu

der gewöhnlichen Electrolyse (ohne sichtbare Spaltung inmitten der Flüssigkeit) muss herstellen können.

24. Dies ist eine, wenn auch anfechtbare, so doch auf den Thatsachen aufgebaute Anschauung. Es bleibt aber noch die zweite Frage zu beantworten: Warum scheiden sich die durch Zerreissung des Molecüles frei gewordenen Ionen sichtbar aus? warum findet nicht etwa nur eine plötzliche Vermehrung der Leitungsfähigkeit statt? — „Sichtbar ausscheiden" heisst soviel als „unelectrisch ausscheiden". Mir scheint, und ich befinde mich damit in Uebereinstimmung mit den Anschauungen anderer Autoren, dass man den Ionen, solange sie ihre Ionenladung haben, die Eigenschaft zuerkennen muss, dass sie in diesem Zustande nicht mit ihren sonstigen chemischen und physikalischen Eigenschaften auftreten, also thatsächlich Kalium ohne Reaction auf das Wasser, Silber unsichtbar ist etc. Erst sobald sie ihre Ladung abgeben, nehmen sie die uns sonst an ihnen bekannten Merkmale an. Lippmann[1]) hat meines Wissens dies zuerst scharf hervorgehoben, nachdem er schon vorher die durch die Strömung der Influenzelectricität entstehende Electrolyse mit seinem Capillarelectrometer nachgewiesen hatte.[2]) Ostwald und Nernst[3]) haben es in die Sprache der Dissociationshypothese übersetzt. Ich erlaube mir nochmals ein dem Lippmann'schen Beispiel ganz ähnliches zu gebrauchen, weil ich auf eine etwas andere Formulirung des Resultates hinziele. Eine isolirende Hohlkugel sei mit Silberlösung gefüllt; man führe durch einen Draht der Lösung etwa positive Electricität zu. Durch den Draht findet Strömung der Electricität statt, und es muss sich daher an ihm eine der durchgegangenen Electricitätsmenge proportionale Quantität Anion im gewöhnlichen Zustande abgeschieden haben; folglich muss auch die äquivalente Menge Silber sich im Electrolyten vorfinden. Diese ist da angesammelt, wo die Strömungslinien die isolirende Hülle treffen und je proportional der im Strom-

1) Lippmann, Compt. rend. **81.** p. 280. 1875; Pogg. Ann. Ergbd. **7.** p. 330. 1876.

2) Lippmann, Pogg. Ann. **149.** p. 552. 1873.

3) Ostwald u. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **3.** p. 120. 1889.

faden bewegten Electricitätsmenge. Dieses Silber ist nicht im gewöhnlichen Zustande; es kann aber, solange der electrische Ladungszustand dauert, d. h. theoretisch unbegrenzt lange in diesem Ionenzustande bleiben. Entladet man aber die äussere Kugelfläche oder gibt man der dort angesammelten Electricität Gelegenheit, durch die Kugelfläche hindurchzuströmen, so geht das Silber in den gewöhnlichen Zustand über. Mit anderen Worten: es befindet sich das Ion in seinem „Ionenzustand", sobald die Electricität nur hingeströmt ist zu dem Bildungsorte des Ions; sobald aber die Electricität hindurchströmt, geht es in den gewöhnlichen (metallischen etc.) Zustand über. Von was es aber abhängt, ob ein blosses Hinströmen oder Durchströmen stattfindet, ist eine andere, damit nicht beantwortete Frage. In der That ist dies rein erfahrungsmässig nicht zu entscheiden. Verfolgt man aber consequent, und ohne sich an die entstehenden Schwierigkeiten zunächst zu stossen, dieses grob mechanische Schema, so gelangt man etwa zu der folgenden Vorstellung der Electrolyse:

Die wegen der Polarisationserscheinungen schon gebildete Auffassung, dass (polarisirbare) Electroden wie Condensatoren von sehr grosser Capacität wirken, dehnen wir in der Weise aus, dass ein Electrolyt gedacht wird wie unendlich viele hintereinander geschaltete Condensatoren. Wir wollen uns etwa sehr viele grosse Metallblätter denken, deren Dicken vergleichbar sind mit ihren Abständen. Wir nähern nun der ersten Metallplatte eine gleich grosse, etwa positiv geladene. Dann erscheint auf der Aussenfläche der letzten eine gleiche Quantität positiver Electricität und wir können sie, etwa auf einen grossen Körper A vom Potential Null ableiten. Die letzte Platte bleibt jetzt negativ geladen; wir legen sie mit der ersten zusammen, lassen also eine Platte aus dem System verschwinden, indem wir gleichzeitig die erste wieder unelectrisch erhalten. Wir erhöhen jetzt das Potential der auf A abgeleiteten Electricität, indem wir etwa den Körper sich verkleinern lassen, so können wir nun die erste Platte damit wieder laden, den Vorgang wiederholen und so scheinbar einen Strom von Electricität erzeugen. Der Körper A repräsentirt im Bilde die galvanische Kette. Na-

türlich können wir die geradlinige Hintereinanderordnung der Platten auch in eine scheinbar geschlossene Curve abändern. Nehmen wir nun an, statt der Metallplatten hätten wir Platten aus $AgNO_3$-Lösung; nur die erste Platte und der Körper *A* beständen aus Metall. Dann führt das Hinströmen zu *A* Metallausscheidung an der Uebergangsstelle herbei; dagegen sind alle Influenzwirkungen in den Flüssigkeitsplatten nur Strömungen von Electricität zur isolirenden Fläche, keine Durchströmungen und daher von keiner sichtbaren Zersetzung begleitet. Angenommen aber, das Zwischenmittel zwischen zwei Flüssigkeitsplatten werde infolge zu hoher Ladung durchbrochen, so hat man hier an den zwei sich gegenüberstehenden Flächen eine Durchströmung, und wir müssen consequenter Weise schliessen, dass die an ihnen seither unsichtbaren Ionen als „freie" chemische Stoffe mit ihren gewöhnlichen Eigenschaften, wenn auch dicht nebeneinander, auftreten, während die an den abgekehrten Flächen der beiden Flüssigkeitsplatten angesammelten Ionen keine Aenderung ihres Ionenzustandes erfahren.

Geht man zu molecularen Dimensionen über, so braucht man offenbar gar nicht von Scheidung der Electricität durch Influenz in den $AgNO_3$-Schichten zu reden; eine blosse Drehung der electrisch polarisirten Molecüle ist ausreichend.

Diese Hypothese gestattet die Erscheinungen der Electrolyse ohne die Annahme dissociirter Molecüle zu erklären; eine primäre Aenderung des Widerstandes infolge von Stenolyse, d. h. eine Zunahme der im Strom transportirten Electricitätsmenge bei ungeändertem Potential folgt nicht aus ihr; eine Arbeitsleistung des Stromes bei der Stenolyse bleibt selbstverständlich bestehen. Wie weit die Hypothese wahrscheinlich sei, wie sie sich mit der gleichzeitigen Annahme dissociirter Molecüle verträgt, sind Fragen, die ich zunächst unberührt lasse. Es kam mir nur darauf an, möglichst von sinnlich wahrnehmbaren Vorgängen oder sicher daraus abzuleitenden Schlüssen aus einen Uebergang zu den stenolytischen Erscheinungen zu finden.

Die Entladung der Electricität durch Gase und vielleicht auch die disruptive Entladung durch flüssige Isolatoren lässt sich mit den Vorgängen der Stenolyse in eine Parallele

stellen, welche vielleicht mehr als eine äusserliche Analogie ist. Die Funkenentladung tritt auch erst mit einem ganz bestimmten Potentialgefälle ein; ihr geht voraus dielectrische Polarisation, welche man auch als eine Richtung der Molecüle auffassen kann. Der Durchgang der Electricität, würde ich folgern, findet auch hier statt, sobald die Drehung der Molecüle eine gewisse Grenze überschritten hat und er erfolgt, indem die Theilmolecüle ihre natürlichen Ladungen verlieren. Dass Funkenentladungen dann mit chemischen Processen, wie lange bekannt, verknüpft sind, erscheint ebenso natürlich, wie die weitere Thatsache verständlich, dass diese Processe — im Gegensatze zu den electrolytischen — keine gerichteten sind.

Tübingen, Physik. Inst., Juli 1891.

V. *Ueber electrocapillare Reactionen; von Ferdinand Braun.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 5.)

---

1. Unter diesem Namen ist von E. Becquerel eine grosse Zahl sehr auffallender Erscheinungen beschrieben worden.[1]) Der am häufigsten angeführte Versuch ist folgender: In ein Glasrohr wird ein feiner Riss gemacht (die beste Breite gibt Becquerel zu 0,06 mm an), der Innenraum mit einer ziemlich gesättigten Lösung von Natriumsulfid gefüllt und das Röhrchen in eine concentrirte Lösung von Kupfernitrat gestellt. Es entsteht dann in der Kupferlösung am Rande des Risses nach einiger Zeit metallisches Kupfer, welches sich später mit einer rothbraunen Haut von Kupferoxydul bedeckt, allmählich auch in den Riss hinein wachsen und schliesslich das Röhrchen sprengen kann. Aehnliche Erscheinungen treten bei vielen anderen Lösungen schwerer Metalle auf, wenn man sie mit Natriumsulfid durch solche Spalten oder poröse Körper (Sand, Gips, Papier etc.) in Communication setzt. G. Wiedemann sagt[2]) zusammenfassend: „Becquerel glaubt, dass dabei die in den capillaren Räumen angehäufte Flüssigkeit oder die Wände des Diaphragmas wie ein metallischer Leiter wirken, und so zwischen letzterem und den Flüssigkeiten auf beiden Seiten Ströme entstehen, welche die Reduction des Metalles bewirken. In vielen Fällen fällt aber auch durch den Contact der beiden Lösungen in dem capillaren Raum, welcher die Mischung derselben hindert, ein Niederschlag aus, so z. B. von Schwefelkupfer beim Contact von Schwefelnatrium und Kupferlösungen, welcher metallisch leitet und nun mit beiden Flüssigkeiten ein galvanisches Element bildet, in welchem sich auf der einen Seite des Niederschlags das Metall der

---

1) Vgl. namentlich E. Becquerel, Fortschr. d. Physik. **23**. p. 130. 1867.

2) G. Wiedemann, Lehre von der Electricität. **2**. p. 623. 1883.

einen Lösung reducirt. Leitet der Niederschlag gar nicht, so kann sich keine Reduction zeigen. Mischen sich die Lösungen bei grosser Weite der sie verbindenden Oeffnung, so ist der entstehende Niederschlag auf beiden Seiten von gleichartiger Lösung umgeben, der das Metall reducirende galvanische Strom tritt nicht auf". Die Schwierigkeit, welche diese Erklärung lässt, hat Ostwald[1]) hervorgehoben. „Abgesehen davon", bemerkt er, „dass das hydratische Kupfersulfid, welches sich unter diesen Umständen bildet, schwerlich ohne weiteren Beweis unter die metallischen Leiter gerechnet werden darf, so könnte ein galvanisches Element nur dann in dem angedeuteten Sinne wirken, wenn in demselben ein Strom zu Stande käme. Ein solcher ist aber nicht vorhanden, da kein Leiter vorhanden ist, welcher den Stromschluss bewerkstelligt. Denn überall, wo beide Flüssigkeiten sich berühren, bildet sich das Schwefelkupfer aus, im übrigen sind aber die Flüssigkeiten voneinander durch das Glas isolirt. Verbindet man beide Flüssigkeiten durch einen beiderseits eingetauchten Kupferdraht, so scheidet sich im Gegentheil, wie Becquerel ausdrücklich beobachtet hat, keine Spur von Kupfer an den Sprüngen aus. Vielmehr bewirkt der jetzt entstehende Strom die Abscheidung von Kupfer an dem in der Kupferlösung befindlichen Drahtende, während das Kupfer im Schwefelnatrium entsprechend angegriffen wird. — — — Ein Verständniss ergibt sich dagegen leicht aus der Eigenschaft der Niederschlagsmembranen, denjenigen Ionen, durch deren Wechselwirkung sie entstehen, den Durchgang zu verwehren." Es folgt nun eine Erklärung auf Grund der Anschauungen des Verfassers über freie Ionen, der entsprechend „die Ausscheidung von metallischem Kupfer nur eintreten kann, wenn die Kupferlösung mit einer Lösung in Berührung steht, welche erstens mit derselben eine halbdurchlässige Membran bildet und zweitens reducirende Eigenschaften hat. In der That, fährt er fort, hat Becquerel sich überzeugt, dass bei Anwendung von Kalilösung, welche zwar die erste Eigenschaft, nicht aber die zweite besitzt, kein Kupfer entsteht. Ebenso überzeugte

1) Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chem. 6. p. 75. 1890.

ich mich, dass eine Lösung von schwefligsaurem Natron gleichfalls keine Kupferausscheidung bedingt, da sie keine Membran bildet. Löst man dagegen in dem Kali Traubenzucker auf, so sind reducirende und membranbildende Eigenschaften wieder vereinigt, und man erhält, wie Becquerel fand, metallisches Kupfer".

2. Die Aehnlichkeit der Erscheinungen mit den stenolytischen Vorgängen, über welche ich im vorhergehenden Aufsatz berichtet habe, veranlasst mich, die Becquerel'schen Reactionen zu verfolgen in der Hoffnung, sie könnten Licht auf die dort interessirenden Fragen werfen.

Als ich mit einem Riss in einer Glasröhre den Becquerel'schen Versuch vielleicht nicht gerade unter den günstigsten Bedingungen, wiederholte, fand ich, freilich erst nach Verlauf vieler Tage, auf der in Kupferlösung befindlichen Seite der Glasröhre kleine, aber deutliche Schüppchen metallischen Kupfers. Gleichzeitig fiel die Bildung einer intensiv lasurfarbenen, in Wasser unlöslichen Verbindung an der vom Kupfernitrat benetzten Wand auf. — Der Gedanke, es könnte Kupfersulfid durch die Berührung mit dem Nitrat direct chemisch eine Umwandlung unter Abscheidung von Metall erfahren, bestätigte sich nicht. Weder in der Kälte, noch bei Erwärmen war auch nach längerer Zeit eine Reduction zu Metall zu beobachten.

3. Da der Versuch in dieser ursprünglichen Form zu lange Zeit in Anspruch nahm, versuchte ich ihn abzukürzen, indem ich die Flüssigkeiten durch eine Thonzelle trennte. Ich fand dann aber gar keine Wirkung. Nach dem Zerschlagen der Zelle sah man in derselben (der Schwefelnatriumseite zugekehrt) eine dunkele, schwarzbraune Schicht, jedenfalls Kupfersulfid; an diese setzte sich, scharf von ihr getrennt, eine intensiv blau gefärbte — offenbar wieder die oben erwähnte Verbindung enthaltend.

4. Bei directer Mischung der Flüssigkeiten entsteht weder metallisches Kupfer, noch auch die lasurblaue Substanz.

Legt man auf eine Schwefelnatriumlösung Tropfen von Kupfernitratlösung, welche sich sofort mit einer dunkelgefärbten Niederschlagsmembran umgeben, so beobachtet man 1)

im Schwefelnatrium die auch von Ostwald erwähnte Gelbfärbung (Entstehung von Polysulfid), die aber gleich bei der Bildung der Membran auftritt, nicht wie Ostwald glaubt. als Begleiterin der Kupferausscheidung; 2) dass sich mit der Zeit in dem Kupfernitrat eine hellblaue Schicht bildet unter gleichzeitiger Gasentwickelung. Dagegen habe ich vergebens nach metallischem Kupfer gesucht. Bei durchweg möglichst gleicher Beschaffenheit der Membran scheint danach Metallbildung nicht stattzufinden (wie auch Becquerel angibt). Der Spalt muss danach doch eine wesentliche Bedingung für das Zustandekommen der Reaction sein.

5. In der That, wiederholte man den in 3. genannten Versuch mit einer Thonzelle, welche einen Riss hatte (die Zelle wurde erst mit concentrirter, neutraler Kupfernitratlösung durchtränkt und dann in gesättigte Na_2S-Lösung gebracht), so war schon nach Ablauf weniger Stunden eine deutliche Menge Metall an und um dem Riss ausgeschieden, nach 48 Stunden ein compacter Brocken von beinahe 1 g Gewicht, welcher fest auf die Thonzelle gewachsen war. An demselben beobachtete man auch in Uebereinstimmung mit Becquerel's Angaben die charakteristische Färbung von Kupferoxydul. Im Riss und der Thonzelle waren wieder die scharf abgegrenzten, schon erwähnten Schichten; alles ausser dem Riss (abgesehen von einer Stelle, in deren Nähe sich ein Hohlraum im Thon befand) schien metallfrei zu sein.

6. Es lag nun die Möglichkeit vor, dass die verschieden gefärbten Schichten die Ursache der Metallausscheidung seien; sie könnten ja in Kupfernitrat electromotorisch gegeneinander wirken, und der Strom durch die im Riss befindliche Lösung seine Schliessung finden. Es war auch denkbar, dass der enge Raum stenolytisch wirkte und daher nur in ihm die Abscheidung eintrete. Von diesen Erwägungen ausgehend, machte ich die folgenden beiden Versuche:

a) ein Stück der Thonzelle wurde in Kupfernitrat gelegt;

b) ein zweites Stück wurde senkrecht zur Thonwand, eben geschliffen, mit der Schliffläche auf eine Glasplatte gedrückt und festgekittet, sodass ein enger Canal blieb, und das Ganze in Kupfernitrat gebracht.

In beiden Fällen war keine Metallabscheidung zu bemerken; der Contact der beiden Schichten mit dem Kupfersalz ist also voraussichtlich nicht ausreichende Bedingung. Die gleichzeitige Gegenwart von Schwefelnatrium schien unbedingt nothwendig.

7. Um dies nochmals in besser definirter Versuchsform zu prüfen, wurde von einer Thonzelle der Boden abgesägt, dieselbe eben geschliffen und an wenigen Stellen mit Siegellack auf einer Glasplatte befestigt. Das Ganze wurde in Kupfernitrat gesetzt; man liess die Zelle sich damit tränken und füllte dann ihren Hohlraum mit Na_2S-Lösung. Schon nach 2 bis 3 Stunden ist Kupfer durch den Raum zwischen Glas und Zelle gewachsen, wenigstens an den meisten Stellen; an anderen dagegen ist keine Spur von Metall zu finden. Nach 4 bis 5 Stunden, als das Metall schon Wülste an dem unteren Rande der Thonzelle gebildet hatte, wurde die Schwefelnatriumlösung durch Kochsalzlösung ersetzt. Nach weiteren 18 Stunden war keine Vermehrung des Kupfers zu bemerken; nur fand es sich theilweise mit Chlorür überzogen. Schwefelnatrium erscheint also, sowohl für die Einleitung, als auch für eine, wenigstens leicht erkennbare, Unterhaltung des Processes nothwendig.

Warum aber entsteht das Kupfer nur an dem Riss und warum auch dort nicht an allen Stellen? Wenn sich an den übrigen Theilen der Thonzelle, wenigstens der Regel nach, kein Metall bildet, kommt ihr dann überhaupt eine Bedeutung zu? Und vor allem: wie wächst das Kupfer weiter; wächst es, indem neues Material von dem Riss aus nachdrängt oder setzt es sich von der Seite der Lösung her an?

8. Alle diese Fragen waren am einfachsten in folgender Weise zu prüfen: Ein ca. 3 cm weites, über 4 mm wandstarkes, niedriges Glasröhrchen wurde mit seinem unteren Ende auf eine Glasplatte gekittet. Sein oberes Ende war abgeschliffen; parallel zur Mantelfläche und ungefähr radial war das Glas durchgesprungen; man setzte es in ein Glasgefäss, füllte es vollständig mit Kupfernitratlösung, setzte eine dicke Glasplatte als Deckel darauf, spülte die herausgetretene Salzlösung weg und umgab es bis in die Nähe der oberen Seite des Deckels mit Schwefelnatriumlösung. Man beobachtete

dann, am besten unter schwacher Vergrösserung, Folgendes: (vgl. Fig. 5): Vom äusseren Rand aus bildete sich zunächst die dunkelbraune Haut (CuS); mehr nach innen zu ein zarter bläulicher Ring (den ich als basisches Salz, wenn auch vielleicht mit Unrecht, bezeichnen will); nur an einigen (dickeren?) Stellen scheint keine solche blaue Zone zu entstehen; dort dringt der dunkele Rand am raschesten vor, und ist bald in Gestalt dendritenförmiger Schläuche bis zur Innenwand des Rohres gewachsen; schon nach einer halben Stunde kann dort metallisches Kupfer in kleinen, dem Glas spiegelnd anliegenden Bröckchen ausgeschieden sein; wo das Kupfer anfängt, scheint immer ganz oder fast ganz die blaue Schicht zu fehlen. An einzelnen Stellen (Punkt *A* der Fig.) entsteht ein Gewirr feiner Häute; die CuS Haut kann offenbar zerreissen oder wird vielleicht stellenweise aufgelöst. — Nach einiger Zeit entsteht auch an manchen Stellen die intensiv lasurblaue Verbindung.

Das Kupfer wuchs auch jetzt, aber viel langsamer als im vorigen Versuch. Die Verfolgung an einzelnen Theilchen schien mir aber mit Bestimmtheit darauf hinzudeuten, dass nicht von den am Rande befindlichen Niederschlägen aus neues Material nachgeschoben werde, sondern dass das Metall sich aus der Lösung vermehre.

9. Das war füglich nur durch electrische Ströme zu erklären. Es mussten also solche vorhanden sein, welche in der Kupferlösung nach der Metallausscheidungsstelle hinflossen. Ich versuchte sie nachzuweisen. Es wurde wieder wie in 7. eine auf eine Glasplatte gekittete Thonröhre benutzt. Das Kupfernitrat war aussen. Nachdem sich Metall abgeschieden hatte, wurden zwei mit Kupfernitratlösung gefülite, unten zu einer feinen Oeffnung ausgezogene Röhrchen eingeführt. In dieselben tauchten Kupferdrähte, welche mit einem Electrometer verbunden waren. Als die eine der Flüssigkeitssonden weit von der Thonzelle sich befand, die andere in der Nähe eines Metallbröckchens, beobachtete man thatsächlich zwischen beiden eine Potentialdifferenz im verlangten Sinne von etwa $^1/_{15}$ Volt. Diese verschwand, wenn beide Röhrchen weit von der Thonzelle entfernt wurden.

10. Damit war in Verbindung mit den Beobachtungen

von 8. die Erklärung hinreichend angedeutet. Die letzten hatten gelehrt, dass die chemischen Processe in dem Riss nicht gleichmässig vor sich gehen; an einzelnen Stellen bildet sich zwischen der braunen Kupfersulfidzone und der Nitratlösung kein oder fast kein basisches Salz; an anderen Stellen entsteht es. Warum?

Natriummonosulfid wird lege artis hergestellt, indem man Natronlauge in zwei gleiche Hälften theilt, die eine mit Schwefelwasserstoff sättigt, sodass Natriumsulfhydrat entsteht, und dann die andere, nicht behandelte Hälfte hinzufügt. Man nimmt an, dass sich Natriummonosulfid bildet. Man braucht es aber nicht anzunehmen, sondern kann sich die Mischung auch vorstellen als das, was sie zunächst ist, eine Mischung von Natriumsulfhydrat, dem man zur Verminderung seiner wahrscheinlich vorhandenen Dissociationsspannung Natron zugesetzt hat. Der eine Bestandtheil kann aber rascher durch den Riss diffundiren, als der andere, und die Beobachtung deutet an, dass das Natronhydrat schneller wandert. Kommt dasselbe an dünnen Stellen, die ja oft keilförmig sein werden, mit Kupfernitrat zusammen, so bildet sich ein unlösliches basisches Salz — die hellblaue Verbindung. Trifft es dagegen auf einen stärker ausgekeilten, mit Kupfernitrat erfüllten Raum, so genügt das Natron nicht zur Ausfällung des Kupfersalzes und das nachfolgende Sulfhydrat gibt daher direct Schwefelkupfer. Falls nun letzteres metallisch leitet, so hätte man ein galvanisches Element, nämlich wesentlich nach dem Schema:

$$CuS \mid Cu(NO_3)_2 \mid \text{bas. Salz} + NaNO_3 \mid NaHS \mid CuS.$$

Es fragt sich nun noch: 1) leitet das hier gebildete Schwefelkupfer metallisch und 2) geht der Strom in der verlangten Richtung, d. h. ist CuS in $Cu(NO_3)_2$ positiver Pol?

Die erste Frage betreffend, so konnte ich direct an den in den Thonzellen gebildeten Schichten dieses Stoffes eine relativ gute metallische Leitung nachweisen, ebenso wie an dem mit Schwefelnatrium durch Mischen niedergeschlagenen CuS, ganz in Uebereinstimmung mit Hittorf's Angaben.

Die zweite Frage wünschte ich in der Weise zu prüfen, dass ich direct die Bedingungen des Versuches nachahmte.

Es wurde daher an eine ebene, vertical gestellte Kupferkiesplatte die Hälfte eines Krystallisirschälchens gekittet und dieses selber durch eine eingekittete poröse Thonplatte in zwei Kammern getheilt. Die Thonplatte tränkte ich mit Natronlauge, füllte die eine Kammer mit Schwefelnatrium-, die andere mit Kupfernitratlösung. Schon nach wenigen Minuten war auf derjenigen Hälfte des Kupferkieses, die mit Kupfernitrat bedeckt war, metallisches Kupfer abgeschieden. Am anderen Tage war auch das Kupfer (es stiegen Gasbläschen von ihm auf) dunkelröthlich mit Oxydul bezogen. Und damit gar nichts fehle, war auch die Thonwand, wo sie mit der Kupferlösung in Berührung stand, mit der tief lasurblauen Verbindung bedeckt.

Ich habe dann endlich noch die electromotorische Kraft der Combination mit verschiedenen Stücken Kupferkies (massivem und blätterigem, wahrscheinlich verschieden reinem Material) bestimmt und Werthe zwischen 1,00 und 1,09 Volt gefunden.

Selbstredend sollen damit nur die Grundlagen der Erklärung, nicht alle Einzelheiten der Beobachtung gegeben sein. Solche fliessen z. B. daraus, dass auch noch andere galvanische Combinationen in Wirksamkeit treten können, z. B.

$$CuS \mid \overleftarrow{Cu(NO_3)}_2 \mid NaNO_3 \mid CuS; \quad CuS \mid \overleftarrow{Cu(NO_3)}_2 \mid NaHO \mid CuS.$$

Mit Kupferkiesstücken fand ich die electromotorische Kraft dieser Elemente resp. = 0,28 und 0,56 Volt; den Strom im Sinne der Pfeile. Ferner können aus dem Kupfersulfid Zweigströme in die Lösung abgehen, welche wieder an anderen Stellen Zersetzung bewirken. Eine Potentialdifferenz (von über 0,1 Volt), die natürlich ganz von den Versuchsbedingungen abhängt, konnte auch zwischen verschiedenen Punkten der in 10. erwähnten Kupferkiesplatte nachgewiesen werden. — Endlich wäre es gar nicht nöthig, dass das Kupfersulfid metallisch leitet; so gibt z. B.

$$Ag \mid Ag_2S \mid \overleftarrow{AgNO_3} \mid KNO_3 \mid Na_2S \mid Ag_2S \mid Ag$$

etwa 1,3 Volt bei unvollständigem Austausch der Ionen am festen Electrolyten würde sich daher in dieser Kette Metall abscheiden, auch wenn man sie nur aus Electrolyten auf-

baute. Es würde sich das Metall wahrscheinlich sichtbar nachweisen lassen, wäre bei gewöhnlicher Temperatur die Leitungsfähigkeit des Schwefelsilbers nicht zu gering.

11. Danach scheint mir ausreichend erwiesen, dass die hier besprochene electrocapillare Wirkung sich aus bekannten Principien ableitet, wenn auch die Bedingungen des Versuches nicht einfach zu nennen sind. Ob alle die mannigfachen Beobachtungen Becquerel's über den Gegenstand in der gleichen Weise zu erklären sind, will ich aber immerhin noch als unentschieden bezeichnen; der Weg zur Prüfung dürfte in der Hauptsache gegeben sein. Da sich etwas wesentlich Neues nicht gefunden hat, so glaubte ich auch von einer vollständigen Aufzählung des schon von Becquerel Beobachteten Abstand nehmen zu dürfen, was ich im entgegengesetzten Falle nicht würde versäumt haben.

12. Nur noch wenige Worte möchte ich über die lasurblaue Verbindung hinzufügen; denn hier scheint mir etwas Neues und Beachtenswerthes vorzuliegen. Es ist mir nicht gelungen, sie durch directes Mischen herzustellen; weder mit Schwefelnatrium, noch mit Natronhydrat, oder Gemengen beider, weder bei gleichzeitiger Anwendung, noch bei Behandlung nacheinander, weder bei einem Ueberschuss des Natron, noch des Kupfersalzes. Ihre Bildung hängt jedenfalls nicht von der Gegenwart des Sulfides ab, denn sie entsteht, und zwar bisweilen in prachtvollen, ausgedehnten Schichten, wenn man Natronlauge von Kupfernitratlösung durch eine Thonzelle trennt. Ob der Bildungszeit oder, wie es eher scheint, den besonderen Versuchsbedingungen, die an eine Art gerichteten chemischen Process erinnern, oder vielleicht auch hier entstehenden Strömen die entscheidende Rolle zufällt, habe ich bis jetzt nicht weiter verfolgt. Sie ist luftbeständig, unlöslich in Wasser, hat in dünnen Schichten (auf Papier aufgetragen) eine grünlichblaue Farbe und geht bei stärkerem Erhitzen, wie es scheint unter Wasserabgabe, in gewöhnliches braunes Kupferoxyd über. Auch bei einigen anderen Metallsalzen fand ich ähnliche Unterschiede zwischen gefällten und durch einseitige Berührung entstandenen unlöslichen Verbindungen.

Tübingen, Physikal. Inst., Juli 1891.

VI. *Zur Berechnung der electromotorischen Kraft inconstanter Ketten; von Ferdinand Braun.*

In einer Abhandlung über Tropfelectroden hatte ich den Schluss gezogen: „Falls Quecksilber sich in Berührung mit einem Electrolyten positiv ladet, so muss bei diesem Ladungsvorgang ein (ungeschlossener) Strom vorhanden sein, welcher da, wo er in das Quecksilber übergeht, das Kation abscheidet; das Anion lässt er da zurück, wo der electrische Strom anfängt." Bleibt der Electrolyt auf gleichem Potential (z. B. wenn Zinkamalgam in Zinkvitriol tropft), so kann der Strom nur moleculare Strecken durchlaufen, nämlich nur in der Grenzschicht fliessen. Daraus erklärte ich (im Anschluss an eine analoge Anordnung mit endlichen Dimensionen, die sich rechnend verfolgen lässt), warum in einem solchen Fall, obschon eine Potentialdifferenz vorhanden sein kann, und daher bei Oberflächenvergrösserung auch ein Ladungsstrom vorhanden sein muss, wir von demselben an unseren Messinstrumenten doch nichts merken. Hr. Ostwald[1]) glaubt dem widerspreche, dass nach seinen Erfahrungen die natürliche Potentialdifferenz des Quecksilbers gegen Salze mit gleichem Anion nahe denselben Werth zeigt, also von der Natur des Metalles unabhängig ist und fügt hinzu: „Die Auffassung der Salze als zusammenhängender Complexe führt hier wie bei den anderen Erscheinungen der Electrolyse zu Widersprüchen, welche erst durch die Annahme freier Ionen beseitigt werden können." Hr. Paschen[2]) schliesst sich den Folgerungen des Hrn. Ostwald an. Dem gegenüber möchte ich bemerken, dass mein ganz directer Schluss lediglich beruht auf der Annahme: 1) des Faraday'schen Gesetzes; 2) dass bei constantem Potential auch keine Strömung entsteht; dass er aber vollständig unabhängig ist von

---

1) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 7. p. 226. 1891.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 43. p 593. 1891.

allen Hypothesen, wie freien Ionen etc. Wenn daher Hr. Ostwald etwas weiteres glaubt folgern zu können, was der Erfahrung widerspricht, so muss seine Schlussweise wohl nicht legitim sein. In der That scheint mir mit einer qualitativen Ueberlegung hier nichts erreichbar zu sein, auch vergisst Hr. Ostwald, dem zeitlichen Verschwinden der Polarisation Rechnung zu tragen.

Der Satz selber aber, auf den sich Hr. Ostwald beruft. war mir keineswegs unbekannt. Und dass er durchaus verträglich ist mit den hypothesenfreien Anschauungen, welche auch Obigem zu Grunde liegen, geht wohl daraus hervor, dass ich ihn aus dem Faraday'schen Gesetz und der Contacttheorie, d. h. der allgemeinen Annahme von Potentialsprüngen an der Grenze zweier Leiter früher bereits abgeleitet habe, ehe er experimentell bestätigt war. Ich habe[1] gesagt: „Das Resultat“ (vorangegangener Betrachtungen) „lässt sich — aber nur als ein angenähertes — in folgender Form aussprechen: Bildet man die Summe der potentiellen Energieen (richtiger der mechanischen Arbeitsfähigkeit) des einen Metalls zu den beiden Ionen des Electrolyten, desgleichen die entsprechende Summe für das andere Metall, so ist die Differenz dieser Summen gleich der electromotorischen Kraft der offenen, einfachen Kette.“

Darnach würde z. B. Cu | MeCl Zn, wenn von dem etwaigen electromotorischen Einfluss der Wärmetönungen beim Legiren der Metalle Cu, resp. Zn mit dem Metall Me Abstand genommen wird, gegeben sein als $x(Zn, Cl_2) - y(Cu, Cl_2)$, wo x und y die Temperaturfunctionen sind, welche ich als Nutzeffecte bezeichnet habe, d. h. die Kette würde sich wesentlich wie eine constante verhalten. Indem ich bezüglich des Weges, auf dem das Resultat sich ergibt, auf die angezogene Arbeit verweise, möchte ich nur hinzufügen, dass die auch dort besprochene Frage, inwieweit ein indirecter Einfluss des Metalles Me (direct fällt seine Wärmetönung aus den Gleichungen heraus) sich geltend machen kann, nur mit ungemischten Electrolyten (Salzen ohne Lösungsmittel) zu entscheiden ist.

---

1) F. Braun, Wied. Ann. 5. p. 211. 1878.

Der obige Satz ist mit den ausführlichen Untersuchungen der Herren Oberbeck und Edler[1]) in guter Uebereinstimmung. Sie finden, dass die electromotorischen Kräfte von dem Metall der Salzlösung im wesentlichen unabhängig sind (nur wenn dasselbe mit dem Metall der einen Electrode übereinstimmt, wird die Kraft kleiner); sie erklären dieses Ergebniss im Anschluss an die Warburg'sche Auffassung durch die Annahme, dass an der Grenze Metall—Salzlösung eine geringe Menge Metall in die Lösung übergeht. Ohne diese für viele Metalle gewiss plausible Vorstellung bestreiten zu wollen, glaubte ich doch darauf aufmerksam machen zu dürfen, wie man die electromotorische Kraft dieser Ketten hypothesenfrei darstellen kann. Die meiner Ableitung theilweise zu Grunde liegenden Voraussetzungen beziehen sich nur auf direct controlirbare Thatsachen; bezw. können sie leicht durch Berücksichtigung der Lösungswärmen umgangen werden. Die Berechnung kann daher durch Vergleich mit der Beobachtung zeigen, nach welcher Richtung noch weitere Schlüsse zu ziehen sind; es scheint mir, als ob für die Thermochemie daraus werthvolle Folgerungen fliessen könnten.

Tübingen, Juli 1891.

1) Oberbeck u. Edler, Wied. Ann. **42.** p. 209. 1891.

VII. *Ueber den zeitlichen Verlauf der Schwingungen im primären Hertz'schen Leiter; von V. Bjerknes aus Christiania.*

1. Alle Erscheinungen führen uns zu der Ansicht hin, dass die Electricitätsbewegung in einem Hertz'schen primären Leiter eine schwingende sei. Ob aber der Verlauf dieser Schwingungen ein regelmässiger sei, wie beim Pendel, oder ob er unregelmässig oder stossweise oder unter Begleitung höherer Schwingungen erfolge, darüber lassen uns die Versuche noch im Unklaren. Es sind hierüber verschiedene Ansichten nicht allein möglich, sondern es sind solche bereits wirklich zu Tage getreten.

Die einfachste Hypothese, die man machen kann, ist freilich die, dass die Electricitätsbewegung nach dem Gesetze der Pendelschwingungen in einem widerstehenden Medium verläuft; dass also in leicht verständlicher Bezeichnung die Entfernung vom Gleichgewichtszustand gegeben ist durch die Function:

$$\text{(I)} \qquad F(t) = A e^{-\alpha t} \sin(a t + a').$$

Ist diese Hypothese zugelassen, so gestattet die Resonanzerscheinung eine Bestimmung des logarithmischen Decrementes $\gamma = 2\pi(\alpha / a)$, wie ich es in einer vorhergehenden Abhandlung[1]) gezeigt habe. Aber hieraus folgt keineswegs, dass die Hypothese (I) an sich richtig sei.

Die sogenannte Erscheinung der multiplen Resonanz, welche zunächst eine Entscheidung zu bringen scheint, lässt sich aus der Hypothese (I) ableiten.[2]) Diese Erscheinung braucht man also nicht nothwendig auf das Vorhandensein einer Mehrheit von Schwingungen zu deuten, wie es die Herren Sarasin und de la Rive[3]) in ihren Arbeiten ge-

1) V. Bjerknes, Wied. Ann. **44.** p. 74. 1891.

2) Poincaré, Arch. de Génève. **25.** p. 609. 1891. Bjerknes, Wied. Ann. **44.** p. 92. 1891.

3) Sarasin u. de la Rive, Arch. de Génève. **23.** p. 113. 1890.

than haben. Aber wenn die Existenz complicirterer Formen der Function $F(t)$ durch die Beobachtungen der Genfer Physiker nicht bewiesen ist, so ist sie doch durch unsere Erklärung dieser Beobachtungen noch nicht ausgeschlossen.

2. Ich werde nun in dem Folgenden versuchen, die Hypothese (I) einer entscheidenden Prüfung zu unterwerfen.

Der zeitliche Verlauf der Schwingungen im primären Leiter muss sich genau in der Form des Wellenzuges abspiegeln, welchen derselbe in einer unendlichen Drahtleitung erzeugt. Könnten wir zu irgend einem Zeitpunkt die Form dieses Wellenzuges ermitteln, so hätten wir gleich eine graphische Darstellung der Function F. Die Form des Wellenzuges ist nun freilich nicht direct beobachtbar, aber sie lässt sich indirect ermitteln, wenn wir statt einer unendlichen Drahtleitung eine sehr lange, aber begrenzte benutzen und die durch Reflexion erzeugten stehenden Wellen electrometrisch untersuchen. Der Electrometerausschlag misst ein gewisses Zeitintegral der electrischen Kraft der Wellen, welches sich unter Annahme einer bestimmten Form der Welle leicht ermitteln lässt. Unter Annahme der Form I ergibt sich der Satz:

Zeichnet man als Abscisse die Drahtlänge, vom Ende ab gerechnet, als Ordinate die Electrometerausschläge auf, so ist die entstehende Curve wiederum eine Curve der Form I, also eine gedämpfte Sinuscurve.

Wählt man eine beliebige Form der Function F, so gilt dieser Satz nicht mehr. In Fig. 2 und 3 sind die in obiger Weise experimentell erhaltenen Curven ausgezogen; die punktirten sind nach der Gleichung (I) so berechnet, dass sie den besten Anschluss geben. Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung nicht absolut, aber die Abweichungen liegen doch innerhalb der Fehlergrenzen, und die allgemeine Uebereinstimmung muss als eine Bestätigung der Hypothese (I) angesehen werden.

Zur vollständigen Erledigung der Frage fehlt noch ein mathematischer Beweis für die Eindeutigkeit der Aufgabe. Hierüber finden sich einige Bemerkungen am Ende der Abhandlung.

Sucht man aus der Form der beobachteten Curve auf

die Form der Schwingungen zurückzuschliessen, so erhält man den Satz:

Von einer Verschiebung in Phase abgesehen, kann die beobachtete Curve unmittelbar als eine graphische Darstellung der Form des Wellenzuges oder des zeitlichen Ablaufs der Schwingungen im primären Leiter angesehen werden.

Einen besonderen Vortheil dieser Versuche sehe ich darin, dass die Bestimmung der Electricitätsbewegung ohne die Zuhülfenahme eines secundären Leiters erfolgt, welcher eine eigene Schwingungsdauer hat. Es ist also nunmehr über jeden Zweifel hinaus entschieden, dass der primäre Leiter selbst eine eigene, wohldefinirte Schwingungsdauer besitzt.

I. Das Zeitintegral der stehenden electrischen Schwingungen.

3. Es sei die x-Axe ein Leitungsdraht. Von positiv unendlich x her soll der Wellenzug herankommen, um beim Nullpunkt vollständig reflectirt zu werden. Zur Zeit $t = 0$ soll die Bewegung den Nullpunkt erreichen.

Die Gleichung des einfallenden Wellenzuges wird dann, wenn wir von der Hypothese (I) ausgehen:

$$(1) \qquad Y_1 = A e^{-\alpha t - \alpha_1 x} \sin(at + a_1 x), \quad Y_1 = 0, \quad t \gtreqless -\frac{x}{v}.$$

Die Gleichung der reflectirten Bewegung wird:

$$(2) \qquad Y_2 = \pm A e^{-\alpha t + \alpha_1 x} \sin(at - a_1 x), \quad Y_2 = 0, \quad t \gtreqless \frac{x}{v}.$$

Hier gelten immer die Relationen:

$$(\text{v}) \qquad \frac{\alpha}{\alpha_1} = \frac{a}{a_1} = v,$$

wo v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist; diese Relationen sagen aus, dass kein Verlust beim Fortpflanzen längs des Drahtes stattfinden soll.

Es stehe jetzt im Punkte x nahe am Leitungsdrahte ein kleiner Leiter. Erst fängt die Kraft Y_1 der einfallenden Wellen zu wirken an. Durch dieselbe wird der kleine Leiter durch Influenz electrisirt und dann angezogen. Diese mechanische Kraft ist in jedem Augenblick proportional Y_1^2 und ertheilt in jeden Zeitelement dt dem Leiter einen Impuls pro-

portional $Y_1^2 dt$. Die Kraft Y_1 fängt im Zeitpunkt $t = -x/v$ an und ist die einzige wirkende bis zum Zeitpunkt $t = x/v$. In dieser Frist erhält der Leiter einen Impuls proportional:

$$\int_{-\frac{x}{v}}^{\frac{x}{v}} Y_1^2 dt.$$

Von jetzt an ist die mechanische Kraft proportional $(Y_1 + Y_2)^2$. Als obere Integrationsgrenze können wir unendlich einführen; denn selbst während der kürzesten Beobachtungszeit könnten Hundertausende oder Millionen von Wellen vorüberziehen, und dies genügt für das vollständigste Absterben der Bewegung. Der gesuchte totale Impuls wird also proportional:

$$J = \int_{-\frac{x}{v}}^{\frac{x}{v}} Y_1^2 dt + \int_{\frac{x}{v}}^{\infty} (Y_1 + Y_2)^2 dt.$$

Dieser Impuls wird direct durch den Electrometerausschlag gemessen. Wir untersuchen, welche Function J von x ist. Der Ausdruck lässt sich erst so transformiren:

$$J = \int_{-\frac{x}{v}}^{\infty} Y_1^2 dt + \int_{\frac{x}{v}}^{\infty} Y_2^2 dt + 2\int_{\frac{x}{v}}^{\infty} Y_1 Y_2 dt.$$

Die beiden ersten Integrale sind Constanten, d. h. von x unabhängig. Man verificirt dies leicht direct, oder man erkennt es durch die Bemerkung, dass jedes den Impuls von dem ganzen Wellenzug darstellt, wenn dasselbe einmal vorüberzieht. Also:

$$J = K_1 + 2\int_{\frac{x}{v}}^{\infty} Y_1 Y_2 dt. \tag{3}$$

Die vollständige explicite Durchführung der Rechnung, welche am leichtesten mit Hülfe der imaginären Exponentialfunction vorgenommen wird, führt zum folgenden Resultat:

$$J = K_1 \pm K e^{-2\alpha_1 x} \cos(2 a_1 x - k), \quad \text{wo:} \tag{4}$$

$$K_1 = K \cos k. \qquad k = \operatorname{arctg} \frac{\alpha_1}{a_1}, \tag{4_1}$$

Fassen wir J als Ordinate auf, so stellt (4) eine wellenförmige Curve dar, die mit immer abnehmenden Amplituden um die Gerade $y = K_1$ schwankt. Die Curve hat für $x = 0$ eine horizontale Tangente, und geht für diesen Werth der Abscisse je nach dem Vorzeichen des letzten Gliedes entweder durch den Ursprung oder durch den Punkt $y = 2K_1$.

Wenn die Dämpfung nicht allzu gross ist, lässt sich die Formel etwas vereinfachen. α/a ist dann zu vernachlässigen. Wir erhalten $k = 0$, $K_1 = K$ und:

$$J = K(1 \pm e^{2\alpha_1 x} \cos 2 a_1 x).$$

4. Die Curve (4) soll sich also direct aus den electrometrischen Versuchen ergeben. Vergleichen wir diese Curve mit derjenigen, welche die Form des einfallenden Wellenzuges zur Zeit $t = 0$ angibt. Diese erhalten wir durch Einführen von $t = 0$ in die Gl. (1):

$$Y_1 = A e^{-\alpha_1 x} \sin a_1 x. \tag{5}$$

Der Vergleich von (4) und (5) ergibt, dass:

Erstens: Ein Unterschied besteht bezüglich der Lage gegen die x-Axe. Dieser Unterschied ist kein wesentlicher und hört auf, wenn wir in (4) $y = K_1$ als neue x-Axe einführen.

Zweitens: Die Wellen der Curve (4) haben die Länge $\lambda_J = \pi/a_1$, die Wellen des einfallenden Zuges die Länge $\lambda = 2(\pi/a_1)$. Also *man findet die Wellenlänge des einfallenden Wellenzuges, wenn man die Wellenlänge der Curve (4) verdoppelt.*

Drittens: Das logarithmische Decrement der Curve (4) ist $2\pi(2\alpha_1/2a_1) = 2\pi(\alpha_1/a_1)$, dasjenige des einfallenden Wellenzuges $\gamma = 2\pi(\alpha_1/a_1)$ Also *das logarithmische Decrement des einfallenden Wellenzuges ist gleich demjenigen der Curve (4).*

Die wahre Form des Wellenzuges erhält man also, wenn man nach diesen Regeln die Grössen a_1 und α_1 bestimmt, und sie in die Gl. (5) einführt. Den zeitlichen Verlauf der Schwingungen findet man, indem man nach den Relationen (v) die proportionalen Grössen a und α bestimmt und in die Gl. (I) einführt.

Es muss hierbei bemerkt werden, dass die Grösse A, also der absolute Werth der Amplitude uns immer unbe-

kannt bleibt. Ebenso wird die Grösse K in einer vollkommen beliebigen Einheit ausgedrückt. Nichts hindert uns dann in der Gl. (4) K durch $\frac{1}{2}A$ zu ersetzen. Machen wir zugleich $y = K_1$ zur Abscissenaxe, so wird die Gl. (4):

$$2J = \pm A e^{-2a_1 x} \cos(2a_1 x - k).$$

Für das allgemeine Aussehen einer solchen Curve, wenn man von der Lage relativ zu den Axen absieht, hat es wenig Bedeutung, ob man eine Verschiebung der Phase vornimmt, jedenfalls solange die Dämpfung nicht zu grosse Werthe hat. In diesem Sinne können wir obige Gleichung durch folgende ersetzen:

$$2J = \pm A e^{-2a_1 x} \sin 2a_1 x.$$

Diese Curve ist (bei positivem Vorzeichen) der Curve (5) ähnlich. In diesem Sinne also gilt der zweite, in der Einleitung angeführte Satz, dass die mittelst des Electrometers erhaltene Curve direct die Form der Wellen oder den zeitlichen Verlauf der Schwingungen im primären Stromkreise graphisch darstellt.

5. Die Formel (4) ist unter der Voraussetzung entwickelt, dass nur eine einzige Reflexion stattfindet. Im Luftraume wäre dies streng der Fall; denn da kehrt die reflectirte Welle nie zurück. Das reinlichste wäre es also, wenn man die Messungen im Luftraume ausführen könnte; aber bis jetzt ist es noch nicht gelungen, die electrischen Wellen im freien Luftraume electrometrisch nachzuweisen.

In einem nach beiden Seiten begrenzten Drahte reflectirt sich der Wellenzug zwischen den Enden ins Unendliche. Für kurze Drähte gelten dann die entwickelten Formeln nicht. Dagegen erhalten sie wieder Gültigkeit, sobald der Draht länger wird als der Wellenzug. Interferenzen höherer Ordnungen treten dann nicht mehr ein, indem die erste Welle, wenn sie zum zweitenmal wiederkehrt, wieder durch einen neutralen Draht läuft. Von beiden Drahtenden aus bilden sich dann abwechselnd Systeme von stehenden Wellen, für welche jedesmal die Formel (4) gilt. Diese Systeme greifen nicht ineinander ein, indem die merkbaren stehenden Wellen nicht bis zur Mitte des Drahtes reichen. Unter solchen Verhältnissen kann selbstredend von Resonanz zwischen dem

primären Leiter und dem Drahte keine Rede sein. Nach meiner oben citirten Arbeit kann man auf etwa zehn noch merkbare Wellen rechnen. Bei Wellenlängen von etwa 9 m muss der Draht also wenigstens eine Länge von 100 m haben.

Auch für kurze Drähte sind die Rechnungen durchführbar, aber das Resultat verliert an Einfachheit. Die entsprechenden Versuche hat schon Rubens[1]) in einer schönen Arbeit ausgeführt, indem er eine bolometrische Methode zur Verwendung gebracht hat. Hierbei wird die entwickelte Joule'sche Wärme gemessen, und da diese auch proportional dem Quadrate der electrischen Kraft ist, kann man durchaus dieselben Formeln benutzen, wie bei den electrometrischen Messungen. Nach seinen Versuchen zeigt sich besonders die Lecher'sche Anordnung vortheilhaft für das Erzeugen schöner Drahtwellen. Aber hier greift eine Resonanzerscheinung ein, und man erhält nicht mehr die unverfälschten Wellen des primären Leiters. Diese für viele Versuche so vortheilhafte Anordnung habe ich deshalb vermieden.

Im übrigen habe ich, wie Rubens, zwei parallele Drähte verwendet. Die Formeln gelten hierbei mit demselben Recht wie für einen Draht, nur wird die Wirkung verstärkt, indem immer zwei Wellen entgegengesetzten Vorzeichens nebeneinander laufen. Wenn am Ende die zwei Drähte verbunden sind, sodass hier die Wellen entgegengesetzten Zeichens einander begegnen, so verhält es sich, als ob eine Reflexion mit Veränderung des Vorzeichens stattgefunden hätte. In (4) ist dann das Minuszeichen zu wählen. Das Plus entspricht dem Falle, wenn beide Drähte frei in der Luft enden.

II. Die Versuche.

6. Die allgemeine Aufstellung ersieht man aus Fig. 1. CC' ist der primäre Stromkreis mit dem Inductorium, wie schon in meiner früheren Abhandlung[2]) beschrieben, nur sind hier die Drähte des primären Leiters umgebogen. Die

1) Rubens, Wied. Ann. **42.** p. 154. 1891.

2) V. Bjerknes, Wied. Ann. **44.** p. 74. 1891.

Länge des Drahtes von C bis C' war 204 cm, die Capacitäten C und C' waren kreisförmige Scheiben aus Zinkblech von 40 cm Durchmesser. Gegenüber denselben, in 30 cm Abstand, waren zwei ebensolche Scheiben angebracht, und, von diesen ausgehend, zwei lange Kupferdrähte $FF'EA$ (Durchmesser 1 mm) parallel nebeneinander ausgespannt. Die Drähte waren, immer in 5 cm Abstand voneinander, bei F durch ein Fenster in einen Garten geführt, gingen hier in einem möglichst grossen Bogen um den ganzen Garten herum, und kehrten dann durch ein Fenster F' ins Zimmer zurück. Zur Isolation wurde nur Holz verwendet. Die ganze Länge jedes Drahtes, also die Länge $FF'EA$, war etwa 130 m, wovon etwa 19 m ($F'EA$) zum Zweck der Messung im Zimmer sich befanden. Dieser Theil der Drähte wurde am feststehenden Electrometer E vorbeigeführt und allmählich so verschoben, dass der Abstand x des Electrometers vom Ende der Drähte zwischen 0 und 17 m wechselte.

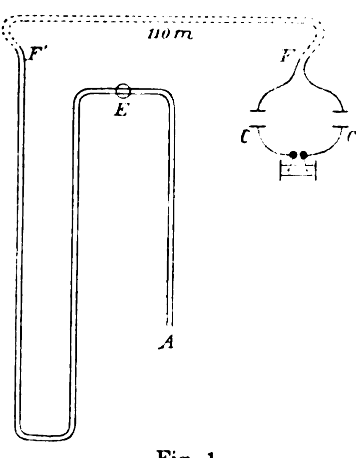


Fig. 1.

Das benutzte Electrometer ist ebenfalls schon in der oben erwähnten Abhandlung beschrieben. Nur war zum Zweck grösserer Empfindlichkeit die innere Höhe der Quadranten auf 8 mm reducirt, und der Quarzfaden zu etwa 4 cm verlängert. 6 Volt, dauernd wirkend, erzeugen einen ersten Ausschlag von 17 Scalentheilen. Jeder von den zwei Drähten ruhte in einem am betreffenden Quadranten befestigten Haken. Wie früher, wurde immer der erste Ausschlag beobachtet.

Ein Ausschlag wegen der electrostatischen Ladung der Drähte durch Influenz vom Inductorium war nicht zu beobachten, wenn die Drahtenden bei A verbunden waren. Als Controle wurden die Kugeln im primären Stromkreise so

weit auseinander gezogen, dass keine Funken mehr übersprangen: die Nadel blieb dann in Ruhe. Dagegen trat ein solcher Ausschlag von etwa 16 Scalentheilen ein, wenn der Draht bei A offen war. Dieser Ausschlag war ungefähr constant längs des untersuchten Theiles der Drähte. Bei nassem Wetter verschwand dieser Ausschlag. Die von den electrischen Schwingungen erzeugten Ausschläge habe ich dagegen selbst beim stärksten Regen beobachten können.

7. Die Tabelle I enthält zehn Beobachtungsreihen, die bei (bei A) verbundenen Drahtenden genommen worden. Es wurde eine Beobachtung für jeden laufenden Meter gemacht, in der ersten Zeile steht der Abstand $x = AE$ in Metern, in der folgenden die Ablenkung der Nadel in Scalentheilen.

Tabelle I.

$x =$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17 m
	0	11	45	28	16	10	29	32	20	10	15	23	17	12	13	18	18	19 sc
	0	18	47	33	15	12	21	30	25	14	20	28	22	13	16	19	26	20 „
	0	17	35	28	18	13	26	32	24	14	19	26	27	18	17	22	27	20 „
	0	12	36	29	15	12	27	36	26	17	22	30	20	19	18	22	26	26 „
	0	14	36	32	15	8	29	32	24	16	24	31	31	25	26	29	32	33 „
	0	17	43	33	19	16	27	39	30	20	26	43	40	31	29	35	41	33 „
	0	12	36	27	15	11	26	35	26	15	24	30	28	26	22	29	30	29 „
	0	19	42	37	19	13	28	34	30	16	22	34	29	27	23	25.	30	25 „
	0	15	42	31	15	12	23	30	20	14	19	30	26	22	21	23	27	29 „
	0	13	42	31	19	15	26	36	28	14	17	26	23	18	19	22	29	27 „
Mittel:	0	15	40	31	17	12	26	34	25	15	21	30	26	21	20	24	29	26 sc

Wie man sieht, weichen die Zahlen der einzelnen Beobachtungsreihen oft sehr weit voneinander ab. Die Ursache hiervon ist die immer schwankende „Wirksamkeit“ der primären Funken, welche selbst beim sorgfältigsten Putzen nicht zu entgehen ist. Offenbar hätte dies keine Bedeutung, so lange die Wirksamkeit sich nur während einer Beobachtungsreihe constant halten würde; aber dies ist auch lange nicht der Fall. Indessen zeigen sämmtliche Beobachtungsreihen, wenn man sie graphisch aufträgt, im grossen und ganzen denselben Verlauf: nämlich wellenförmige Curven, deren Wellen mit wachsendem x abnehmen. Ganz ausnahmsweise kann eine Welle vorkommen, die grösser als

die vorhergehende ist. Da die einzelnen experimentell bestimmten Punkte ziemlich weit auseinander liegen, wurde durch besondere Versuchsreihen festgestellt, dass die Curve zwischen zwei solchen Punkten einen vollständig glatten Verlauf hat. Die Curve, die aus den Mittelzahlen hervorgeht, hat schon einen ziemlich regelmässigen Verlauf. Dieselbe ist in Fig. 2 stark ausgezogen.

Diese Curve, in grösserem Maassstabe auf Coordinatenpapier aufgetragen, zeigte ihre Maxima und Minima bei folgenden Coordinaten:

$x_m =$ 0	2,15	4,8	6,9	9,2	11,15	13,7	16,25 m
$Y_m =$ 0	40,5	12	34	14,5	30,0	20	28,6

Aus den Differenzen der Abscissen berechnet man die *Wellenlänge:*

$$\lambda = 4{,}6 \text{ m.}$$

Aus den Verhältnisszahlen der Differenzen zwischen den Ordinaten für ein Maximum und ein benachbartes Minimum findet man das *Dämpfungsverhältniss:*

$$e^{-\gamma} = 0{,}60$$

und hieraus das *logarithmische Decrement:*

$$\gamma = 0{,}5.$$

Mit Hülfe dieser Zahlen ist nach der Formel (4) die punktirte Curve in Fig. 2 construirt.

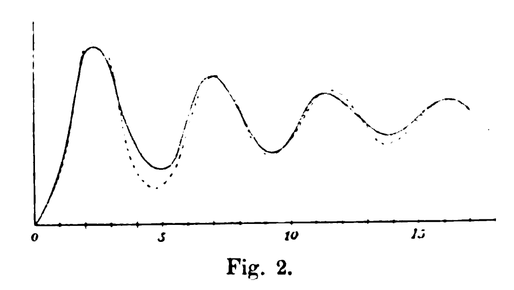


Fig. 2.

8. Die Tab. II enthält zehn ähnliche Beobachtungsreihen, die mit (bei A) offenen Drähten genommen sind.

Tabelle II.

x =	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17 m
	18	10	3	6	13	14	7	6	11	15	12	6	8	12	12	9	9	8 sc
	33	17	6	10	25	22	12	8	14	17	14	9	12	17	17	11	10	13 „
	67	43	18	23	48	52	28	20	25	40	35	23	21	36	34	27	24	31 „
	60	37	21	25	45	44	28	22	28	36	31	20	22	34	36	26	24	32 „
	72	40	24	31	62	54	37	25	33	39	34	22	26	37	41	31	29	34 „
	43	28	23	30	42	45	31	26	37	40	31	23	25	33	34	29	25	33 „
	45	31	16	19	33	29	22	16	22	34	33	22	23	29	28	21	20	24 „
	38	34	18	21	37	35	26	21	30	37	31	23	29	45	32	25	25	33 „
	61	37	20	24	50	49	38	27	35	38	35	26	28	37	44	37	34	39 „
	66	40	24	30	60	54	35	27	36	45	32	26	26	36	33	31	34	38 „
Mittel:	50	32	17	22	42	40	26	20	27	34	29	20	22	32	31	25	23	29 sc

Die zwei ersten Beobachtungsreihen, wo die Zahlen auffällig viel kleiner sind, wurden während des Regens genommen. Die Curve der Mittelzahlen ist in Fig. 3 ausgezogen und zeigt folgende Maxima und Minima.

x_m =	0	2,25	4,5	6,9	9	11,4	13,5	15,7 m
Y_m =	50	17	44	19,5	33,6	19	33	22,5 sc

In derselben Weise wie oben findet man die *Wellenlänge:*

$$\lambda = 4{,}5 \text{ m};$$

das *Dämpfungsverhältniss:*

$$e^{-\gamma} = 0{,}67$$

und das *logarithmische Decrement:*

$$\gamma = 0{,}4.$$

Die entsprechende theoretische Curve ist in Fig. 3 punktirt. Hierbei ist zu bemerken, dass die zwei Curven ein-

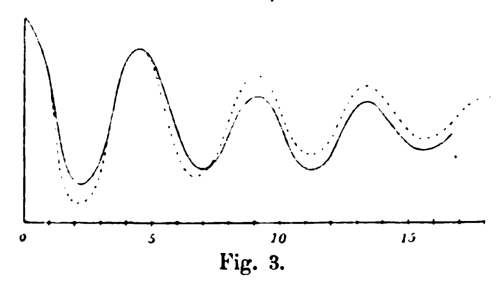


Fig. 3.

ander nicht decken würden, wenn wir unmittelbar die Mittelzahlen aus Tab. II benutzt hätten, da diese Zahlen, wegen der erwähnten electrostatischen Wirkung um einen constanten Betrag zu gross sind. Die Curven sind deshalb durch Verschiebung zum Decken gebracht.

9. Ein Vergleich der zwei Curven (Fig. 2 und 3) zeigt zunächst, dass die Lage der Maxima und Minima vertauscht ist. Dies war, was wir erwarteten: die erste Curve entspricht dem Vorzeichen ÷, die letzte dem Vorzeichen + in der Formel (4).

Ein genauerer Vergleich zeigt weiter, dass im ersten Fall die Wellenlänge 10 cm länger und das Dämpfungsverhältniss etwas grösser ist, als im letzten Falle. Es ist nicht leicht zu entscheiden, wie viel man hier den Beobachtungsfehlern zuschreiben mag. Allerdings ist zu bemerken, dass nothwendig eine Wechselwirkung zwischen dem primären Leiter und dem Draht stattfindet, und dass die Anordnung mit den verbundenen Drahtenden für eine kräftige Wechselwirkung die günstigste ist.

Um diese Wechselwirkung genauer zu studiren, wurde eine Anzahl Versuche mit verschiedenen Abständen zwischen den Platten des Drahtes und des primären Leiters gemacht. Diese Versuche wurden alle mit geschlossenem Draht vorgenommen, was weitaus das Bequemste ist. Wenn die Platten näher gebracht wurden, nahmen die absoluten Werthe der Ausschläge stark zu und gleichzeitig wurden die Wellen undeutlicher. Bei 15 cm Abstand war die erste Welle immer noch deutlich ausgebildet. Bei 10 und 5 cm Abstand waren die Wellen kaum mehr mit Sicherheit nachzuweisen. Die Dämpfung muss dann eine sehr starke gewesen sein, eine Welle höchstens ein Zehntel der vorhergehenden.

Bei Vergrösserung des Abstandes über 30 cm hinaus wurden die Ausschläge zu klein, um gute Resultate zu geben; aber die Wellen zeigten sich immer schöner ausgeprägt. Eine Anzahl Beobachtungsreihen bei 60 cm Abstand deuteten auf ein Dämpfungsverhältniss von etwa 0,8. Dieser Werth liegt dem von mir früher[1]) aus der Resonanzerscheinung abgeleiteten 0,77 ziemlich nahe, in einem Fall also, wo kein Leitungsdraht in der Nähe des primären Leiters angebracht war.

Es steht also fest, dass ein Leitungsdraht die Dämpfung der primären Schwingungen bedeutend vergrössern kann,

---

1) V. Bjerknes, Wied. Ann. 44. p. 74. 1891.

offenbar eine Wirkung der Energieabgabe vom primären Leiter zum Draht.

Ein Einfluss auf die Wellenlänge geht aus meinen Beobachtungen nicht mit Sicherheit hervor.

Zusatz. Die obige Untersuchung ist so geführt worden, dass eine bestimmte Hypothese über den zeitlichen Verlauf der electrischen Schwingungen einer Prüfung unterworfen worden ist. Es wäre vielleicht nicht unmöglich, den umgekehrten Weg einzuschlagen, sodass man aus den Versuchsergebnissen direct und ohne alle Hypothesen die Form der Function F bestimmte.

Wenn $F(t)$ den Verlauf der Schwingungen darstellt, so wird die Gleichung des einfallenden Wellenzuges:

$$Y_1 = F(vt + x),$$

die des reflectirten:

$$Y_2 = \pm F(vt - x).$$

In den ersten Rechnungen auf p. 516 haben wir keinen Gebrauch gemacht von der speciellen Form der Function F; bis zu Formel (3) sind die Betrachtungen ganz allgemein. Also wird das Zeitintegral:

$$J = K_1 \pm 2 \int_{\frac{x}{v}}^{\infty} F(vt + x) \, . \, F(vt - x) \, dt.$$

Wählen wir $y = K_1$ als neue x-Axe. Dann wird das entsprechende J':

$$J' = \pm 2 \int_{\frac{x}{v}}^{\infty} F(vt + x) \, . \, F(vt - x) \, dt.$$

Offenbar ist das unbestimmte Integral eine Function von dem linearen Ausdruck $vt + x$, $vt - x$. Durch Einsetzen der Grenze reducirt sich der eine auf $2x$, der andere auf Null. Die Ausführung muss also eine $\Phi(2x)$ ergeben. Also erhalten wir die Functionalgleichung:

$$\Phi(2x) = \pm \int_{\frac{x}{v}}^{\infty} F(vt + x) \, . \, F(vt - x) \, dt. \tag{7}$$

Ist die Function F gegeben, so ist die Function Φ unzweideutig bestimmt. Unsere Aufgabe ist dagegen die

umgekehrte: $\Phi(2x)$ ergibt sich direct aus den Versuchen, und hieraus soll die Form der Function F bestimmt werden.

Im Vorhergehenden haben wir gezeigt, dass $\Phi(2x)$ sich jedenfalls mit einer gewissen Annäherung der Form $e^{-2\alpha_1 x}\cos(2a_1 x + b)$ anschliesst. Eine Lösung der Gl. (7) ist dann eine Function F von der Form (I). Sollten weitere genauere Versuche das Resultat bestätigen, so wäre die Aufgabe vom zeitlichen Verlauf der Schwingungen im primären Stromkreise vollständig erledigt, wenn man beweisen könnte, dass die Functionsform F durch die Gl. (7) unzweideutig bestimmt wäre.

Diese Arbeit ist wie die zwei früheren in dem hiesigen physikalischen Institute ausgeführt worden. Die Zeit, während welcher ich Gelegenheit gehabt habe, unter der Leitung von Hrn. Prof. Hertz zu arbeiten, ist jetzt abgeschlossen, und ich ergreife die Gelegenheit, ihm hier meinen besten Dank auszusprechen.

Bonn, 24. Juli 1891.

VIII. *Ueber die Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrischer Wellen in verschiedenen Dielectricis; von K. Waitz.*

Um die Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrischer Wellen in verschiedenen Dielectricis mit der Fortpflanzung in Luft zu vergleichen, hat man bisher wesentlich zwei Methoden angewandt. Die eine beruht auf einem der frühesten Versuche des Hrn. Hertz[1]) und wurde zuerst von Hrn. J. J. Thomson[2]) benutzt, um die relative Geschwindigkeit electrischer Wellen in Paraffin und Schwefel gegen Luft zu bestimmen. Bei ihr leitet man die Schwingungen des primären Leitersystems zum Mittelpunkt eines gabelförmig gebogenen Drahtes, der in einem Funkenmikrometer endigt. Sind die zwei Zweige des Drahtes von demselben Medium umgeben und gleich lang, so zeigen sich nur sehr kleine Funken im Mikrometer; ist aber der eine Zweig z. B. mit Luft, der andere mit Paraffin umhüllt, so muss der in Luft befindliche Draht verlängert werden, um wieder das Funkenminimum zu erhalten. Die Länge des durch Paraffin gehenden Drahtes verhält sich dann zu einer ihr gleichen plus der hinzugefügten Drahtlänge wie die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der electrischen Welle in Paraffin zu der in Luft. Hierbei ergab sich Hrn. Thomson, dass der reciproke Werth dieses Verhältnisses, d. h. der Brechungsquotient der Welle für Paraffin und Schwefel annähernd mit der Quadratwurzel aus den Dielectricitätsconstanten der beiden Substanzen übereinstimmt, wie es Maxwell's Theorie fordert.

Diese Methode haben später die Herren Arons und Rubens[3]) dahin modificirt, dass sie statt eines Drahtes zwei voneinander unabhängige und übereinander verlaufende Drähte benutzten, die zu einem fast geschlossenen Rechteck gebogen

---

1) H. Hertz, Wied. Ann. **31.** p. 421. 1887.
2) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **30.** p. 129. 1890.
3) Arons u. Rubens, Wied. Ann. **42.** p. 581. 1891.

waren, dass sie statt des Funkens das Bolometer zum Nachweis der Potentialschwankungen an den Enden der Drähte anwandten und statt die eine Hälfte des Rechteckes zu verlängern oder zu verkürzen, die Zuleitungsstelle der Schwingungen verschoben. Diese Anordnung gestattete Beobachtungen bis auf 1 cm genau und die Uebereinstimmung zwischen den Quadratwurzeln aus den Dielectricitätsconstanten und den so bestimmten Brechungsquotienten war für die untersuchten Substanzen: Ricinusöl, Olivenöl, Xylol und Petroleum eine fast vollständige. Es wurde bei diesen Beobachtungen aber nicht der ganze auf einer Seite der Zuleitungsstelle gelegene Theil des Drahtes in ein anderes Medium als Luft gebracht, sondern von der einen Schmalseite des Rechtecks war nur ein Stück Draht durch das andere Medium geführt und dies Drahtstück lag nach der Versuchsanordnung, und wie auch directe Beobachtung zeigte, in der Nähe eines Schwingungsknotens des Systems. Nun hatten sich mir aber bei ähnlichen, schon vor dem Erscheinen der Arbeit der Herren Arons und Rubens angestellten Versuchen, Differenzen gegen das Maxwell'sche Gesetz ergeben und bei Verfolgung der Beobachtungen hatte sich gezeigt, wie aus dem Nachfolgenden hervorgeht, dass diese bedingt seien durch die relative Lage des mit Flüssigkeit umgebenen Drahtstückes gegen die Schwingungsknoten und Bäuche. Es erklärte sich dann die Uebereinstimmung der Beobachtungsresultate der Herren Arons und Rubens mit Maxwell's Gesetz wahrscheinlich aus dem Umstande, dass die von ihnen untersuchte Strecke der Welle in der Nähe eines Schwingungsknotens gelegen war.

Schon früher[1]) hatte ich nämlich auf eine andere als die bisher beschriebene Weise, durch die von mir sogenannte Methode der Abzweigung, versucht, den Brechungsquotienten electrischer Wellen zu bestimmen und hatte für lange, geradlinig ausgespannte Drähte und Petroleum die Zahl 1,40 und 1,45 gefunden, mit der die Angabe der Herren Arons und Rubens 1,40 gut übereinstimmt, während mir für Ricinusöl keine zuverlässige Messung gelang. Im Bestreben, die grossen Dimensionen der Versuchsanordnung zu vermeiden,

1) Wied. Ann. 41. p. 435. 1890.

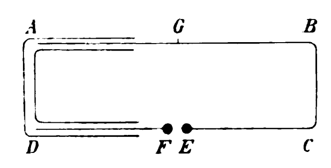
hatte ich dann statt der geradlinigen Drähte Spiralen benutzt und mit ihnen für Petroleum von den obigen nicht sehr abweichende Zahlen erhalten. Die Anwendung solcher Spiralen erschien aber aus theoretischen und praktischen Gründen weniger zuverlässig, und da sich die Methode der Abzweigung in der angewandten Form als nicht genau genug erwies, um die zweite Decimale des Brechungsquotienten sicher zu bestimmen, war ich zu einer Versuchsanordnung übergegangen, die mit der des Hrn. Thomson fast genau übereinstimmte, war dabei aber auf die angedeuteten Abweichungen von dem Maxwell'schen Gesetz gestossen.

Der gegabelte, im Funkenmikrometer endigende Draht war in einer Verticalebene ausgespannt; dem Mikrometer gegenüber in der Mitte des Drahtes befand sich die Zuleitungsstelle der von einem horizontal aufgestellten primären Vibrator erzeugten Schwingungen. Jeder der beiden etwa 1,8 m langen Zweige des gebogenen Drahtes war fast auf seiner ganzen Länge, d. h. in 1,5 m Ausdehnung mit einer Glasröhre umgeben, in die durch seitlich angeschmolzene Röhrchen Flüssigkeit eingefüllt werden konnte. Liess man die eine Röhre mit Luft gefüllt und goss in die andere Petroleum, Toluol oder Schwefelkohlenstoff, so musste man, wie sich unerwarteter Weise ergab, dem durch Luft gehenden Draht bei allen drei Flüssigkeiten stets fast eine genau gleiche Drahtlänge zufügen, um das Funkenminimum zu erhalten. Ebenso zeigte das Mikrometer fast völlig das Minimum der Funken, wenn beide Glasröhren mit zwei verschiedenen der drei Flüssigkeiten gefüllt waren.

Bei diesen Messungen erhielt aber das Funkenmikrometer durch die Verlängerung des einen Drahtzweiges eine unsymmetrische Stellung zur Zuleitungsstelle, und um das zu vermeiden und überhaupt die Längenänderung bequemer vornehmen zu können, wählte man folgende Versuchsanordnung:

Die vertical gestellte primäre Schwingung wurde in einem der drei schon bei der früheren Arbeit benutzten Leiter erzeugt. Leiter *I*, resp. *II* bestand aus zwei dicken Kupferdrähten von je 38, resp. 15 cm Länge, die auf den sich gegenüberstehenden Enden die Entladungskugeln, auf den von einander abge-

wandten Enden Zinkplatten von (40 cm)² Fläche trugen. Leiter *III* war aus zwei Messingstäben von je 15 cm Länge und 2,5 cm Dicke gebildet, deren sich gegenüber stehende Seiten in den Entladungskugeln endigten. Das horizontal gelegte Drahtrechteck *ABCD* bestand mit seinen zwei Langseiten *AB* und *CD* und seiner einen Schmalseite *BC* aus sehr dickem Messingdraht, die weite Seite *DA* war von einer Messingröhre gebildet, die mit zwei umgebogenen Schenkeln unter Reibung auf *AB* und *DF* verschoben werden konnte. In der Mitte der Langseite *AB* lag die Zuleitungsstelle *G*, der gegenüber die Seite *CD* aufgeschnitten und das Funkenmikrometer eingeschaltet war.



Liess man einen Theil des Drahtes zwischen *GBCE* durch eine isolirende Flüssigkeit statt durch Luft gehen, so musste die Seite *AD* herausgezogen, d. h. das Rechteck verlängert werden, damit im Mikrometer wieder das Funkenminimum auftrat. Wir wollen die doppelte Grösse dieser Verschiebung die Compensationslänge für die betreffende Flüssigkeitssäule nennen. Je grösser diese Compensationslänge ist, eine um so grössere Aenderung der Wellenlänge wird also die Flüssigkeit hervorbringen. Es zeigte sich nun, dass diese Compensationslänge für dieselbe Flüssigkeit verschieden war, je nach der Lage der Drahtstrecke, die durch die Flüssigkeit geführt wurde. Bei *G* und *EF* lagen bei dieser Anordnung Schwingungsbäuche, ungefähr in der Mitte von *BC* ein Knoten. Die Compensationslängen waren am grössten, wenn die in der Nähe des Knotens liegende Drahtstrecke mit Flüssigkeit umgeben wurde und nahmen bei Verschiebung des die Flüssigkeit enthaltenden Gefässes nach den Schwingungsbäuchen hin continuirlich ab. Würde man also mit Hülfe der Compensationslängen die Verhältnisse der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten electrischer Wellen in Luft und Flüssigkeit bestimmen, so erhielte man ganz verschiedene Resultate, je nachdem man die Lage des mit Flüssigkeit umgebenen Drahtstückes zwischen *G* und *E* wählte.

Der Gedanke lag nahe, dass die Weite des Gefässes, in dem die Flüssigkeit enthalten war, von wesentlichem

Einfluss auf diese Erscheinung wäre; man erhielt aber qualitativ dasselbe Resultat, mochte man Glasröhren von etwa 3,3 cm innerem Durchmesser, oder Holzkästen von 7,5 cm Breite und 9,5 cm Tiefe, oder auch einen Holzkasten von (12 cm)^2 Querschnitt als Gefäss zur Aufnahme der Flüssigkeit benutzen. Dagegen gaben die weiteren Gefässe überhaupt grössere Werthe der Compensationslängen und wandte man ganz enge Glasröhren von einigen Millimetern Durchmesser an, so zeigte sich nur ein sehr geringer Einfluss der in ihnen enthaltenen Flüssigkeit auf das Fortschreiten der Welle. Es wird deshalb zur Messung der Fortpflanzung electrischer Wellen in Dielectricis nöthig sein, dass die am Draht entlang sich bewegende Welle nicht auf einen zu kleinen Raum zu ihrer Ausbreitung in dem Medium beschränkt ist. Ersetzte man die Holz- oder Glasgefässe durch Metallkästen oder Röhren, so änderte sich die Erscheinung nicht.

Vielleicht aber war dies unerwartete Ergebniss durch die Versuchsanordnung bedingt; deshalb prüfte man dasselbe noch nach der Methode des Hrn. Lecher.[1]) Den Platten des primären Leitersystems von (40 cm)^2 Fläche standen zwei gleich grosse gegenüber, von denen aus die 11 m langen Drähte geradlinig in einem Abstande von 10 cm voneinander ausgespannt und an ihren Enden verbunden waren. Man suchte zuerst zwei Stellen der Drähte auf, die gleichzeitig überbrückt die Geissler'sche Röhre hell aufleuchten liessen. Zwischen diesen zwei Brücken wurden die zur Aufnahme der Flüssigkeiten bestimmten zwei Gefässe über die Drähte geschoben und dann der Abstand der beiden Brücken gemessen, wenn die Gefässe mit Flüssigkeiten gefüllt waren. Bei dieser Anordnung findet sich ein Schwingungsbauch in jeder Brücke, ein Knoten auf der Mitte jedes der zwei Drähte zwischen den Brücken. Auch hier zeigte sich, dass die Flüssigkeit den grössten Einfluss auf die Aenderung der Wellenlänge ausübte, wenn sie Strecken der Drähte umgab, die in der Nähe der Schwingungsknoten lagen. Es musste nämlich der Abstand der Brücken um so kleiner gemacht werden, sollte die Geissler'sche Röhre noch hell leuchten, je mehr

---

1) **Lecher**, Wied. Ann. **41.** p. 850. 1890.

man die Röhren mit Flüssigkeit von den Bäuchen nach den Knoten hin verschob, d. h. die Welle schien bei einer solchen Verschiebung immer kürzer zu werden.

Als Beispiele mögen folgende zwei mit Toluol angestellte Beobachtungen dienen, bei denen die Lagen der Brücken auf mindestens 3 cm genau sich bestimmen liessen. Die primäre Schwingung wurde zwischen den Leitern hervorgerufen, die in Zinkplatten von (40 cm)² Fläche endigten.

Länge der Flüssigkeitssäule in den Glasröhren = 0,375 m.

Innerer Durchmesser der Glasröhren etwa = 0,034 m.

Abstand der zwei Brücken, als sich Luft in den Röhren befand = 6,95 m.

Als die Röhren mit Toluol gefüllt waren ergab sich:

Abstand der Röhrenmitte von der ersten Brücke in Metern	0,29	1,26	2,48	3,58	4,68	5,78	6,59
Abstand der zweiten Brücke von der ersten Brücke in Metern	6,93	6,90	6,70	6,77	6,83	6,90	6,93

Länge der Flüssigkeitssäule in den Glasröhren = 1,50 m.

Innerer Durchmesser der Glasröhren etwa = 0,031 m.

Abstand der Röhrenmitte von der ersten Brücke in Metern	0,85	1,95	2,87	3,98	5,26	5,75
Abstand der zweiten Brücke von der ersten Brücke in Metern	6,77	6,58	6,44	6,48	6,73	6,77

Berechnet man hiernach aus den Zahlen des ersten Beispieles den Brechungsquotienten für Toluol, so erhält man für die den Schwingungsbäuchen nächsten Lagen der mit Toluol gefüllten Röhren 1,06, während die den Knoten nahen Lagen 1,48 ergeben. Die Zahlen des anderen Beispieles ergeben endlich als grössten Werth des Brechungsquotienten etwa 1,3.

Es erscheint sonach nicht möglich, auf die angegebene Art die Fortpflanzungsgeschwindigkeit electrischer Wellen in Luft und verschiedenen Dielectricis zu vergleichen, und es wird zur Bestimmung dieses Verhältnisses wohl nöthig sein, die Wellen ihrer ganzen Länge nach in den verschiedenen Medien verlaufen zu lassen, wie das z. B. die Methode der Abzweigung gestattet. — Ueber solche Messungen und einige Folgerungen aus der im Vorstehenden beschriebenen Erscheinung hoffe ich in einer nächsten Mittheilung berichten zu können.

Tübingen, Physikal. Inst., August 1891.

IX. *Ein absolutes Electrodynamometer für stärkere Ströme; von Adolf Heydweiller.*

1. Einleitung.

Von den bisher bekannten Electrodynamometern, welche zur absoluten Strommessung und damit als Normalinstrumente zur Aichung dienen können, hat sich noch keines allgemeiner eingebürgert. Sie leiden meist an langsamer Einstellung und zu umständlicher Handhabung — namentlich gegenüber der in dieser Beziehung so einfachen Tangentenbussole — ferner an Schwierigkeit der Stromzuleitung und Störungen durch Stromwärme, wenn man sich nicht auf schwächere Ströme beschränkt.[1]) Auf der anderen Seite bieten sie gegenüber den electromagnetischen Strommessungen so viele Vorzüge — die Unabhängigkeit von äusseren magnetischen und Wärmeeinflüssen, die Constanz ihres Reductionsfactors und die hohe, verhältnissmässig leicht zu erreichende Genauigkeit, dass der Versuch einer instrumentellen Vereinfachung der electrodynamischen Methode lohnend erscheint.

Ich habe daher unter Benutzung der von Lord Rayleigh[2]) angegebenen Anordnung der Rollen ein Electrodynamometer hergestellt, bei dem die obigen Uebelstände fast ganz vermieden sind; dasselbe ist zur Messung stärkerer Ströme (über 0,5 Am.) geeignet und zwar mit einer Genauigkeit von $^1/_{1000}$ und gibt der Tangentenbussole in Bezug auf Einfachheit der Handhabung nicht viel nach.

Der Beschreibung desselben soll eine Besprechung der günstigsten Bedingungen für die Herstellung der Lord Rayleigh'schen Stromwage vorausgehen.

1) Vgl. den Bericht über „die Thätigkeit der physikalisch-technischen Reichsanstalt bis Ende 1890“ p. 5.

2) Lord Rayleigh u. Sidgwick, Phil. Trans. **175.** (2) p. 411. 1884.

2. Die Stromwage nach Lord Rayleigh.

Lord Rayleigh's Stromwage zeichnet sich vor allen anderen Formen (von Cazin, H. v. Helmholtz, Joule, Maxwell, Mascart, Pellat) dadurch aus, dass sie keiner geometrischen Ausmessung von Drahtspulen bedarf, sondern nur einer galvanischen Vergleichung von solchen.[1]) Die Unzuverlässigkeit jener, sofern die Windungsquerschnitte der Rollen erhebliche Dimensionen besitzen, ist aber schon wiederholt betont und mit Beispielen belegt worden.[2])

Die Theorie der Rayleigh'schen Anordnung ist kurz folgende. Zwei conaxiale, parallele, vom Strom i durchflossene Drahtkreise von den Halbmessern a und $A > a$ üben im Abstande b ihrer Ebenen eine Kraftwirkung aufeinander aus, die nach Maxwell[3]) ist:

$$f . i^2 = \pi \frac{b \mu}{\sqrt{A a}} \left\{ 2 F - \frac{2 - \mu^2}{1 - \mu^2} E \right\} i^2, \tag{1}$$

wenn F und E die vollständigen elliptischen Integrale 1. und 2. Gattung mit dem Modul μ bezeichnen und

$$\mu = 2 \sqrt{\frac{A a}{(A + a)^2 + b^2}}$$

gesetzt wird.

Ersetzt man die Kreise durch Drahtspulen mit den Windungszahlen n und N, so ist noch der Factor:

$$nN(1 + \vartheta) \tag{1$_a$}$$

hinzuzufügen, worin ϑ eine Correction wegen der Windungsquerschnitte der Rollen bedeutet; a und A sind dann die mittleren Halbmesser.

f ist, wie man sieht, nur von den beiden Grössen a/A und b/A abhängig. Bringt man die beiden Drahtkreise oder

1) Dies gilt namentlich auch gegenüber der von Hrn. Pellat vorgeschlagenen Stromwage (Journ. de phys. (2) **6.** p. 175. 1887), die der Erfinder dem electrischen Congress in Paris 1889 als Normalinstrument empfahl. Auffallenderweise wird weder in Hrn. Pellat's Bericht noch in den Verhandlungen des Congresses die Rayleigh'sche Stromwage erwähnt.

2) Vgl. Heydweiller, Wied. Ann. **41.** p. 876. 1890.

3) Maxwell, Electr. and Magn. § 702. Ausführliche Tabellen zur Berechnung dieses Ausdruckes finden sich bei Rayleigh u. Sidgwick l. c. p. 459.

Rollen in eine solche Entfernung, dass die Kraftwirkung ein Maximum oder $\partial f / \partial b = 0$ ist, so ist, wie Lord Rayleigh gezeigt hat, f nur Function von a/A; es ist mithin in diesem Fall auch b/A eine Function von a/A und zwar ergibt sich, wenn man den bezüglichen Werth von b mit B bezeichnet, durch Entwickelung nach Potenzen von a/A:

$$\frac{B}{A} = \tfrac{1}{2}\left\{1 - \tfrac{9}{10}\frac{a^2}{A^2} - \tfrac{1}{8}\frac{a^4}{A^4}\right\}, \tag{2}$$

wobei die 6. und höhere Potenzen von a/A vernachlässigt sind.

Zur Bestimmung der Kraftwirkung ist also eine genaue Kenntniss nur des Verhältnisses der Halbmesser a/A erforderlich.

Dieselbe ist durch galvanische Vergleichung leicht zu erreichen. Man stelle die Rollen concentrisch mit ihren Windungsebenen in der Meridianebene auf und lasse den gleichen Strom in beiden abwechselnd im gleichen und im entgegengesetzten Sinne auf eine in ihrem Mittelpunkt hängende kleine Magnetnadel wirken; die entsprechenden Ablenkungen derselben seien φ und φ', dann ist:

$$\frac{a}{A} = \frac{n}{N}\frac{\operatorname{tg}\varphi + \operatorname{tg}\varphi'}{\operatorname{tg}\varphi - \operatorname{tg}\varphi'}(1 + \eta + \zeta),$$

wo:

$$\eta = \tfrac{1}{12}\left(\frac{h^2}{a^2} - \frac{H^2}{A^2}\right) - \tfrac{1}{8}\left(\frac{k^2}{a^2} - \frac{K^2}{A^2}\right)$$

eine Correction wegen der radialen Höhen, h und H, und der axialen Breiten, k und K, der Windungsquerschnitte, und:

$$\zeta = \frac{3\lambda^2}{16}\left\{\frac{1}{a^2} - \frac{1}{A^2}\right\}$$

eine andere wegen des Polabstandes λ der Magnetnadel ist.

Sehr genau wird diese Methode, wenn man möglichst genau:

$$\frac{n}{N} = \frac{a}{A} \tag{3}$$

macht[1]), dann wird:

$$\frac{\operatorname{tg}\varphi'}{\operatorname{tg}\varphi} = \varepsilon$$

eine kleine Grösse, und:

$$\frac{a}{A} = \frac{n}{N}\left\{1 + 2\varepsilon + 2\varepsilon^2 + \eta + \zeta\right\}. \tag{4}$$

---

1) Vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 35. p. 739. 1888. Münch. Abh. 16. p. 690. 1888.

Die Orientirungsfehler bei der Aufstellung der Rollen sind klein und leicht zu vermeiden.

Erheblichere Fehler bei der Berechnung der Kraftwirkung können noch von Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Dimensionen der Windungsquerschnitte herrühren. Man kann mit denselben nicht wohl unter eine gewisse Grenze gehen, da man für schwache Ströme die Windungszahl nicht zu klein und für starke der Erwärmung halber den Draht nicht zu dünn wählen darf. Indessen kann man auch hier durch geeignete Anordnung den Einfluss der Fehler verringern.

Die Correction ϑ in dem Factor (1_a) ist nach Maxwell[1]) zu setzen:

$$(5)\quad \left\{\begin{aligned} \vartheta = {} & \frac{1}{24f}\left\{h^2\frac{\partial f}{\partial a^2} + H^2\frac{\partial^2 f}{\partial A^2} + (k^2+K^2)\frac{\partial^2 f}{\partial b^2}\right\} \\ & + \frac{1}{1920f}\left\{h^4\frac{\partial^4 f}{\partial a^4} + H^4\frac{\partial^4 f}{\partial A^4} + (k^4+K^4)\frac{\partial^4 f}{\partial b^4}\right\} \\ & + \frac{1}{576f}\left\{h^2H^2\frac{\partial^4 f}{\partial a^2\partial A^2} + h^2(k^2+K^2)\frac{\partial^4 f}{\partial a^2\partial b^2}\right. \\ & \left. + H^2(k^2+K^2)\frac{\partial^4 f}{\partial A^2\partial b^2} + k^2K^2\frac{\partial^4 f}{\partial b^4}\right\} + \cdots \end{aligned}\right.$$

Wenn man dafür sorgt, dass das erste Glied nicht ungeeignet gross wird, wird man die folgenden fast immer vernachlässigen können. Das erste Glied[2]) verschwindet aber für $b = B$, d. h. für die Maximallage der Kraftwirkung, falls man die Rollen geometrisch ähnlich und mit quadratischen Querschnitten herstellt, d. h.:

$$(6)\qquad \frac{h}{a} = \frac{H}{A} = \frac{k}{a} = \frac{K}{A}\ \text{macht.}$$

In diesem Fall wird nämlich ϑ bei Vernachlässigung weiterer Glieder:

$$\vartheta = \frac{1}{24f}\frac{h^2}{a^2}\left\{a^2\frac{\partial^2 f}{\partial a^2} + A^2\frac{\partial^2 f}{\partial A^2} + (a^2+A^2)\frac{\partial^2 f}{\partial b^2}\right\}.$$

Die Function f genügt aber, wie sich durch directe Verification nachweisen lässt, der Differentialgleichung:

$$a^2\frac{\partial^2 f}{\partial a^2} + A^2\frac{\partial^2 f}{\partial A^2} + (a^2+A^2)\frac{\partial^2 f}{\partial b^2} = -b\frac{\partial f}{\partial b}.$$

1) Maxwell, l. c. § 699.

2) Bezüglich der Berechnung desselben vgl. J. Fröhlich, Wied. Ann. 22. p. 117. 1884 und Rayleigh u. Sidgwick l. c. p. 426.

Für $b = B$ ist nun die rechte Seite dieser Differentialgleichung null, folglich verschwindet auch das erste Glied von ϑ in diesem Falle.

Man erreicht dadurch, dass alle bei der Ausmessung der Höhe und Breite der Windungsquerschnitte in demselben Sinne begangenen Fehler, von der Bespinnung der Drähte oder der Ungleichheit der Oberfläche der Windungslagen herrührend, sich herausheben, zumal da auch das Correctionsglied η bei der galvanischen Vergleichung der Halbmesser in (4) bei Erfüllung der Bedingung (6) ebenfalls verschwindet.

Führt man den Werth von a/A aus (4), wie er durch die galvanische Vergleichung festgestellt wird, in (1) ein, und zieht die von der Ausdehnung der Windungsquerschnitte herrührenden Correctionen ϑ und η zusammen, so erhält man, bei Anwendung von Reihenentwickelung und Vernachlässigung von Gliedern mit n^4/N^4 und von h^4/a^4 etc. den Correctionsfactor:

$$(7)\qquad 1 + \left(\frac{h^2}{a^2} - \frac{k^2}{a^2}\right)\left(\tfrac{1}{4} + \tfrac{2}{3}\frac{n^2}{N^2}\right) + \left(\frac{H^2}{A^2} - \frac{K^2}{A^2}\right)\left(\tfrac{1}{60} + \tfrac{18}{125}\frac{n^2}{N^2}\right).$$

Man sieht also, dass die Gesammtcorrection auch schon bei quadratischen Querschnitten, also wenn nur:

$$(8)\qquad \frac{h}{a} = \frac{k}{a} \quad \text{und} \quad \frac{H}{A} = \frac{K}{A}$$

ist, von höherer Ordnung wird, dass ferner der absolute Betrag der Correction bei der grösseren Rolle sehr gering ist, dass hingegen die Wickelung der kleineren Rolle sehr sorgfältig und regelmässig sein muss — wenn man nicht ihren Radius sehr gross nehmen will, was wegen der Gewichtsvermehrung und dadurch bedingter Fehler nicht rathsam ist — damit die Fehler in den Querschnittsbestimmungen keinen zu grossen Betrag erreichen. Wie man dieser Bedingung in sehr vollkommener Weise genügen kann, wird weiter unten mitgetheilt.

Im Uebrigen wird man die kleinere, an die Wage zu hängende Rolle möglichst leicht machen und zur Erzielung möglichst grosser Kraftwirkung mit Lord Rayleigh je eine grössere Rolle ober- und unterhalb der kleineren, in dem Abstande $2B$ voneinander anbringen, die Gewichtsdifferenz

beim Commutiren des Stromes in denselben bestimmen und womöglich je ein solches Rollensystem an jedem der beiden Wagebalken anbringen.

Ferner empfiehlt es sich aus verschiedenen Gründen, die Rollen sämmtlich bifilar zu wickeln und die Einrichtung so zu treffen, dass man die beiden Drähte auf jeder Rolle sowohl nebeneinander als hintereinander verbinden kann. Erstens hat man dadurch ein sehr bequemes und jederzeit anwendbares Mittel, die Isolirung zu prüfen, auf die sehr viel ankommt; zweitens kann man dieselbe Wage für doppelt so starke Ströme verwenden, als bei unifilarer Wickelung, ohne Störungen durch zu starke Erwärmung, da man den Widerstand auf ein Viertel verkleinern kann; drittens kann man aber auch, ohne den Vortheil der oben angegebenen galvanischen Vergleichung zu verlieren, eine grössere Windungszahl auf die grossen Rollen bringen und die kleine dadurch erleichtern, ohne an Wirkung zu verlieren. Bringt man nämlich auf die grossen Rollen doppelt so viel Windungen, als dem Verhältniss (3) entspricht, so kann man die Windungen der kleinen Rolle hintereinander geschaltet mit denen der grossen nebeneinander in der angeführten Weise vergleichen. Man kann dann also die Bedingung (3) auch ersetzen durch:

$$\frac{n}{N} = \frac{a}{2A}. \tag{9}$$

Bei der Herstellung der Rollen wird man also zweckmässig die Bedingungen (8) und (9), (oder (3)), zu erfüllen suchen und ausserdem darauf achten, dass das Correctionsglied (7) nicht unzulässig gross werde.

Vor mehreren Jahren habe ich eine solche Stromwage ausgeführt[1]) auf Veranlassung von Hrn. F. Kohlrausch, dem ich werthvolle Winke bezüglich der Construction verdanke; sie ist für Ströme von 0,2 Amp. aufwärts und auf eine Genauigkeit von $^1/_{1000}$ berechnet und erreicht dieselbe auch, wie durch Vergleich mit einer Tangentenbussole festgestellt wurde. Es dürfte nicht allzuschwer halten, sie bei Vergrösserung der hier sehr mässigen Durchmesser der

1) A. Heydweiller, Vergleichende absolute Strommessungen etc. Dissertation, Würzburg 1886.

Rollen selbst auf $^1/_{10000}$ zu steigern, eine Genauigkeit, die bei der Bestimmung der Horizontalintensität des Erdmagnetismus kaum zu erreichen ist.[1])

Die Rollen sind mit Draht von 0,094 cm, bezw. 0,147 cm Dicke (mit Seidebespinnung) bifilar bewickelt und haben folgende Verhältnisse:

$2a = 12{,}01$ cm, $n = 138$ in 12 Lagen,
$h = 1{,}026$ „ , $k = 1{,}055$ für die kleine Rolle,
$2A = 26{,}99$ „ , $N_1 = 296$, $N_2 = 292$ in 18 Lagen,
$H = 2{,}58$ und $2{,}59$ cm, $K = 2{,}51$ und $2{,}46$ cm für die grossen; das Gewicht der ersteren beträgt etwa 300 g, ihr Gesammtwiderstand 1,8 Ohm, der der letzteren je 3,2 Ohm.

Die galvanische Vergleichung ergab:

$$\frac{a}{A} = 0{,}44478 \text{ bezw. } 0{,}44477;$$

die Entfernung der festen Rollen für die Maximalwirkung berechnet sich hiernach:

$$2B = 11{,}026 \text{ cm},$$

und die Kraftwirkung des Stromes i in den Rollen bei Hintereinanderschaltung der Windungen:

$$n(N_1 + N_2)f \cdot i^2 = 325\,170\, i^2 \text{ g cm sec}^{-2},$$

was für die Stromstärke 0,55 Amp. nahezu die Anziehung von einem Grammgewicht ergibt.

3. Verwendung von Bandspulen.

Es ist oben auf die Nothwendigkeit einer regelmässigen Wickelung der kleinen Rolle und auf den grossen Einfluss von Fehlern in der Bestimmung der Dimensionen des Windungsquerschnitts derselben hingewiesen worden. Ich habe daher versucht, die Drahtspule, bei der die Seidebespinnung und die unregelmässige Begrenzung des Windungsquerschnittes die genaue Ausmessung desselben sehr erschwert, durch eine Bandspule zu ersetzen, wie solche von Buff[2]) vielfach angewandt worden sind. Dieselben haben vor den Drahtspulen eine Reihe von Vorzügen: gleichmässige Wickelung, geringste

1) Vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. **17.** p. 737. 1882; **27.** p. 1. 1886 u. F. Lippich, Wien. Ber. **98.** II. p. 188. 1889.

2) Buff, Pogg. Ann. **134.** p. 481. 1868.

Abweichung der einzelnen Windungen von der Kreisgestalt, regelmässige Begrenzung des Windungsquerschnittes und gleichmässige Ausfüllung desselben durch den Strom, vollkommenste Prüfung der Isolirung, falls man zwei Bänder mit und übereinander aufwickelt; endlich kann man auch die Fassung aus Metall und doch ausserordentlichleicht herstellen, da die Spule in sich die nöthige Festigkeit besitzt.

Um eine solche zu den vorerwähnten festen Rollen passende Spule anzufertigen, bedurfte ich eines Kupferbandes von nur 0,005 cm Dicke. Proben, welche die Herren Basse und Selve in Altena und F. A. Hesse und Söhne in Heddernheim herzustellen die Freundlichkeit hatten, fielen leider nicht ganz befriedigend aus, da die Ränder nicht glatt waren. Ich habe daher vorläufig solches Band durch Ausschneiden von Streifen aus Schablonenblech und Aneinanderlöthen derselben hergestellt.[1]) Die Isolirung wird durch etwas breitere Streifen feinsten paraffinirten Papiers[2]) besorgt. Das Paraffin, das bei längerem Durchgang stärkerer Ströme weich wird, wäre besser durch eine härtere Isolirmasse, etwa Chatterton Compound, zu ersetzen. Die doppelt auf eine leichte Messingfassung aufgewundene Bandspule besteht aus zweimal 41 Windungen ($n = 82$), hat einen mittleren Durchmesser $2a = 15,482$ cm, eine radiale Höhe $h = 0,998$ cm, und eine axiale Breite $k = 0,702$ cm; ihr Gewicht ist etwa 170 g und ihr Gesammtwiderstand etwa 2 Ohm. Sie ergibt mit den vorerwähnten grösseren Rollen zusammen in der Maximallage, für welche $2B = 9,316$ cm ist, eine Kraftwirkung:

$$n(N_1 + N_2) f i^2 = 372320\, i^2 [\text{g cm sec}^{-2}].$$

4. Die Stromzuleitung.

Eine gewisse Schwierigkeit bietet bei allen Electrodynamometern die Stromzuleitung zu der beweglichen Rolle. Die

1) Seitdem erfuhr ich durch Hrn. Dr. Kreichgauer, dass die physikalisch-technische Reichsanstalt derartiges Band von den Herren Sy und Wagner in Berlin hat anfertigen lassen.

2) Papier ist meist eisenhaltig; das hier verwandte, feinstes sogenanntes transatlantisches Briefpapier, zeigte keinen merklichen Magnetismus.



geringste innere Reibung und elastische Kraft besitzen wohl dünne Metallstreifen (Blattgold, Stanniol), wie sie Hr. H. von Helmholtz zuerst angewandt hat; dagegen besitzen dieselben eine sehr geringe Festigkeit, was bei der Handhabung unbequem werden kann. Eine hinreichend feste, zuverlässige und doch noch leicht bewegliche Stromzuleitung, welche selbst durch starke Ströme nur mässig erwärmt wird, habe ich in der Weise hergestellt, dass an zwei Kupferdrähte als Electroden ein Stanniolstreifen von etwa 0,8 cm Breite und 13 cm Länge festgelöthet wurde und ferner auf jeder Seite desselben je ein sehr dünner, weicher Messingdraht (0,006 cm Dicke), wodurch das Zerreissen des wenig längeren Stanniolstreifens verhindert wird. Zwei solche Zuleitungen verringern die Empfindlichkeit einer leichteren Oertling'schen Wage von 100 g Maximalbelastung von 1 p. auf 1 mg auf etwa die Hälfte; die Stanniolstreifen ohne die Messingdrähte bewirken keine merkliche Veränderung der Empfindlichkeit, sodass man sie auch noch bedeutend verbreitern könnte.

5. Princip des neuen Electrodynamometers.

Die mit der Anwendung der Wage verbundenen Missstände vermeidet man durch folgende Anordnung. Unter Beibehaltung der gegenseitigen Lage der Rollen stelle man ihre Windungsebenen vertical und hänge die kleinere um eine oberhalb in ihrer mittleren Windungsebene liegende horizontale Axe drehbar auf. Beim Stromdurchgang ertheilt ihr dann die electrodynamische Kraft ein Drehungsmoment um diese Axe, das dem Product aus jener Kraft in den senkrechten Abstand des Rollenmittelpunktes von der Drehungsaxe gleich ist; sie wird dadurch um einen gewissen Winkel aus der Gleichgewichtslage abgelenkt, bis dem erwähnten Drehungsmoment das entgegenwirkende Drehungsmoment der Schwerkraft das Gleichgewicht hält.

Bezeichnen φ den Drehungswinkel der Rolle, m ihr Gewicht, l den Abstand ihres Mittelpunktes von der Drehungsaxe, g die Beschleunigung der Schwerkraft, so ist — von Correctionen vorläufig abgesehen — für kleine Werthe von φ:

$$i^2 . f . n (N_1 + N_2) . l = g . m . l . \sin \varphi, \quad \text{mithin:}$$

(10) $$i^2 = \frac{g\,m}{f\,n\,(N_1 + N_2)} \sin\varphi .$$

Da die Rolle bei der Verschiebung sich aus der Lage der Maximalwirkung entfernt, so werden gewisse mit φ wachsende Correctionen erforderlich. Um diese innerhalb der Grenzen zu halten, welche durch die zu erreichende Genauigkeit gegeben sind, darf φ eine bestimmte Grösse nicht überschreiten. Man erreicht dies für stärkere Ströme, indem man mit der Drehungsaxe einen leichten, zu ihr senkrecht stehenden, horizontalen Wagebalken verbindet und grössere Ablenkungen durch aufgesetzte Reitergewichte compensirt. Ist m' ein solches am Hebelarm l' wirkendes Reitergewicht, so erhält man die Stromstärke aus der Gleichung:

$$i^2 f.n\,(N_1 + N_2)\,l = g\,m\,l \sin\varphi + g\,m'\,l' \cos\varphi .$$

Die Grösse $m'l'$ braucht nicht direct gemessen zu werden, sondern lässt sich auf die Grösse $m.l$ zurückführen. Erhält nämlich φ für $i = 0$ den Werth $-\psi$, so hat man:

$$m'l' = m.l.\operatorname{tg}\psi .$$

Man braucht also nur die Ablenkung ψ zu beobachten, die das Reitergewicht allein ohne Strom bewirkt, und hat dann:

$$i^2.f.n\,(N_1 + N_2)\,l = g\,m\,l\,\{\sin\varphi + \operatorname{tg}\psi \cos\varphi\},$$

woraus folgt:

(11) $$i^2 = \frac{g.m}{f.n\,(N_1 + N_2)}\{\sin\varphi + \operatorname{tg}\psi \cos\varphi\} .$$

Bei bifilarer Wickelung der Rollen genügen vier Reitergewichte, um die Stromstärke im Verhältniss 1:8 verändern und doch die Ausschläge genügend klein halten zu können. Durch Einschliessen der beweglichen Rolle in einen Schutzkasten und Anbringung von leichten Oelpapierschirmen kann man eine ausreichende Luftdämpfung erzielen.

Die Stromzuleitung kann zur Drehungsaxe und durch die Aufhängung zur Rolle geführt werden; das von ihr herrührende Drehungsmoment ist dann verschwindend klein.

Der störende Einfluss verticaler, durch Stromwärme verursachter Luftströmungen ist gleichfalls möglichst herabgesetzt. Gewichtsänderungen der beweglichen Rolle um einige Centigramme beeinflussen die Strommessung kaum merklich.

Die Mängel der Stromwage sind also bei dieser Anordnung zum grossen Theil beseitigt, und an Genauigkeit ist, wie weiter unten gezeigt wird, nicht viel eingebüsst worden.

6. Correctionen.

An dem in (11) gegebenen Ausdruck für i^2 sind noch verschiedene Correctionen anzubringen.

a) Dimensionen der Windungsquerschnitte. Die Correction wegen der Ausdehnung der Windungsquerschnitte der Rollen ist im zweiten Abschnitte bereits besprochen und durch Gl. (5) angegeben; anstatt f ist in (11) einzusetzen: $f(1 + \vartheta)$.

b) Unsymmetrie der kleinen Rolle. Im vorigen Abschnitte ist stillschweigend die Voraussetzung gemacht worden, dass die Angriffspunkte der Resultirenden der Schwerkräfte einerseits und der electrodynamischen Kräfte andererseits im Mittelpunkt der beweglichen Rolle, oder doch wenigstens auf derselben Horizontalen lägen. Diese Bedingung lässt sich bei sorgfältiger Herstellung sehr nahe erfüllen und ausserdem mit hinreichender Genauigkeit prüfen, wenn man dafür sorgt, dass die Rolle um 180° um eine horizontale Axe drehbar ist, sodass man die obere Hälfte mit der unteren vertauschen kann. Zu diesem Behufe misst man ohne Anwendung von Reitergewichten den gleichen Strom, dessen Constanz mittelst eines Hülfsinstrumentes festzustellen ist, bei beiden Lagen der kleinen Rolle; sind die erhaltenen Ausschläge nicht ganz gleich, sondern etwa φ_1 und $\varphi_1 + \delta$, wo δ jedenfalls eine kleine Grösse ist, so hat man bei der ersten Stellung der Rolle den Ausdruck für i^2 zu multipliciren mit $1 + (\delta / 2 \operatorname{tg} \varphi_1)$, den für i mit $1 + (\delta / 4 \operatorname{tg} \varphi_1)$.

c) Bewegliche Theile des Apparates. Bisher ist nur das von der Schwerkraft auf die bewegliche Rolle selbst ausgeübte Drehungsmoment in Rechnung gesetzt worden; es kommen aber noch andere mit derselben verbundene bewegliche Theile in Betracht. Zu dem Gewicht m der Rolle selbst ist zunächst noch das der Dämpferschirme μ hinzuzufügen, die möglichst leicht und in Bezug auf den horizontalen Durchmesser der Rolle symmetrisch gearbeitet sein müssen. So-

dann ist die Aufhängung zu berücksichtigen. Von den seitlichen Verbindungsstücken zwischen Rolle und Drehungsaxe kann mit genügender Genauigkeit das halbe Gewicht μ' zu m addirt werden, falls sie möglichst leicht und möglichst symmetrisch in Bezug auf die Mitte zwischen Drehungsaxe und horizontalem Rollendurchmesser hergestellt sind. Den oberen Theil der Aufhängung, der die Drehungsaxe enthält, mit dem Wagebalken wird man ebenfalls möglichst leicht machen und so einzurichten haben, dass die Drehungsaxe durch seinen Schwerpunkt geht; ebenso muss der Schwerpunkt der aufzusetzenden Reitergewichte bei nicht abgelenkter Rolle in der durch die Drehungsaxe gelegten Horizontalebene liegen. — Alle diese Bedingungen kann man mit hinreichender Genauigkeit erfüllen, wenn der Abstand l zwischen der Drehungsaxe und dem horizontalen Rollendurchmesser nicht zu klein gewählt wird. Man hat dann anstatt m in Gl. (11) einzusetzen $m_1 = m + \mu + \frac{1}{2}\mu'$.

d) Heraustreten der beweglichen Rolle aus der Lage der Maximalwirkung. Bei der Ablenkung der beweglichen Rolle um den kleinen Winkel φ entfernt sich dieselbe aus der Lage der Maximalwirkung, und es sind an dem Kraftausdrucke (1) entsprechende Correctionen anzubringen. Wir benutzen zur Berechnung derselben die von Maxwell[1]) angegebene Reihenentwickelung für das Potential M zweier Stromkreise aufeinander, und bezeichnen mit β den auf der Axe des kleinen Kreises gemessenen Abstand seines Mittelpunktes vom Schnittpunkt der Axen beider Kreise; der Abstand des Mittelpunktes des grossen Kreises von demselben Schnittpunkt ist dann bei unserer Anordnung $B - \beta$, wobei:

$$\beta = l \sin\frac{\varphi}{2} \quad \text{oder auch, für hinreichend kleines } \varphi:$$

$$\beta = \frac{l}{2}\sin\varphi \quad \text{ist.}$$

Die senkrecht zum kleinen Kreise wirkende Kraftcomponente ist für die Stromstärke 1 $\partial M / \partial \beta$. Entwickeln wir dieselbe nach Potenzen von $\sin\varphi$, so treten, da M für $\varphi = 0$ ein Maximum ist, nur Glieder vom zweiten und höheren

1) Maxwell, Electr. and Magn. 2. Art. 697a. 1881.

Grade auf. Ausserdem fallen bei der Anordnung des kleinen Kreises zwischen zwei grösseren mit entgegengesetzter Stromrichtung die Glieder mit ungeraden Potenzen von $\sin\varphi$ aus dem gesammten Kraftausdruck heraus, da φ für die beiden grossen Kreise immer verschiedenes Vorzeichen hat, und wir erhalten bei Vernachlässigung von $\sin^4\varphi$ für die Kraftcomponente den Werth:

$$\frac{\partial M}{\partial \beta} = P S_1 - P S_2 l^2 \sin^2\varphi - P S_3 \sin^2\varphi,$$

wenn zur Abkürzung folgende Bezeichnungen eingeführt werden:

$$P = 6\pi^2 \frac{a^2 A^2 B}{(A^2 + B^2)^{5/2}},$$

$$S_1 = 1 + \tfrac{5}{8} a^2 q + \tfrac{35}{64} a^4 r + \cdots\cdots,$$

$$S_2 = \tfrac{5}{2}\{q + \tfrac{21}{8} a^2 r + \tfrac{63}{64} a^4 s + \cdots\cdots,$$

$$S_3 = \tfrac{3}{2} + \tfrac{25}{8} a^2 q + \tfrac{735}{128} a^4 r + \tfrac{935}{512} a^6 s + \cdots\cdots,$$

$$q = \frac{3A^2 - 4B^2}{(A^2 + B^2)^2}, \qquad r = \frac{5A^4 + 8B^4 - 20A^2B^2}{(A^2 + B^2)^4},$$

$$s = \frac{35A^4(A^2 - 8B^2) + 16B^4(21A^2 - 4B^2)}{(A^2 + B^2)^6}.$$

Im allgemeinen convergiren die Reihen S_1, S_2, S_3 ziemlich langsam; indessen lassen sich die beiden ersten Glieder in der Gleichung für $\partial M/\partial\beta$ durch geschlossene Ausdrücke ersetzen.

Das erste Glied PS_1 ist nämlich die Kraftwirkung für $\varphi = 0$, d. h. in der Maximallage, und diese ist gleich dem Ausdrucke (1) für $i = 1$ und $b = B$.

Das zweite Glied $-PS_2 l^2 \sin^2\varphi$ ist die Correction für eine Parallelverschiebung des kleinen Kreises längs seiner Axe, um die Grösse 2β (für welche $l = \infty$, $\varphi = 0$, $l\sin\varphi = 2\beta$) und diese ist auch:

$$\frac{4\beta^2}{1.2}\frac{\partial^2 f(B)}{\partial\beta^2} = \frac{f(B + 2\beta) + f(B - 2\beta) - 2f(B)}{8\beta^2} \cdot l^2 \sin^2\varphi,$$

wo f die durch Gl. (1) definirte Function von b ist.

Das von der Kraft $\partial M/\partial\beta$ herrührende Drehungsmoment, das die beiden festen Rollen mit den Windungszahlen N_1 und N_2 auf die bewegliche mit der Windungszahl n ausüben, ist daher für die Stromstärke i:

$$i^2 n(N_1 + N_2)\frac{\partial M}{\partial \beta}\cdot l$$
$$= i^2 n(N_1 + N_2)\, l f(B)\left\{1 + \frac{f(B+2\beta)+f(B-2\beta)-2f(B)}{8\beta^2 . f(B)}\cdot l^2 \sin^2\varphi - \frac{P.S_3}{f(B)}\sin^2\varphi\right\}.$$

Ausserdem wirkt auf die kleine Rolle noch ein Drehungsmoment in der abgelenkten Lage, das von der Neigung ihrer Axe gegen die der festen Rollen herrührt. Dasselbe ergibt sich gleichfalls nach Maxwell[1]):

$$i^2 . n(N_1 + N_2)\frac{\partial M}{\partial \varphi} = -2 i^2 n(N_1 + N_2)\, P S_3 l \sin^2\varphi,$$

da auch hier das Glied mit $\sin\varphi$ fortfällt, sofern die beiden festen Rollen nicht erheblich verschieden sind (eine Verschiedenheit von 1 Proc. kommt kaum in Betracht), und das gesammte von den festen Rollen auf die beweglichen ausgeübte Drehungsmoment wird daher:

$$i^2 n(N_1 + N_2) f(1 + \theta \sin^2\varphi),$$

wenn gesetzt wird:

$$\theta = \frac{f(B+2\beta)+f(B-2\beta)-2f(B)}{2f(B)}\cdot\frac{l^2}{4\beta^2} - \frac{3PS_3}{f(B)}.$$

Es ist mithin der Ausdruck (11) für i^2 mit dem Correctionsglied $1 - \theta \sin^2\varphi$ zu multipliciren. Damit diese Correction innerhalb angemessener Grenzen bleibe, darf man sowohl l, wie $\sin\varphi$ nicht zu gross werden lassen.

e) Einfluss des magnetischen Feldes. Gegenüber der Stromwage hat das hier vorgeschlagene Dynamometer den Nachtheil, nicht völlig unabhängig vom magnetischen Felde zu sein. In der That erfährt die kleine Rolle im magnetischen Felde ein wesentlich von der Verticalintensität herrührendes Drehungsmoment, welches sich aber beim Beobachten beiderseitiger Ablenkungen unter Commutiren des Stromes in den festen Rollen heraushebt, sofern es nur klein ist gegen das Drehungsmoment der electrodynamischen Kräfte; diese Bedingung kann man durch geeignete Wahl des Abstandes l zwischen Drehungsaxe und horizontalem Rollendurchmesser hinlänglich erfüllen, wenn es sich nur um das erdmagnetische Feld handelt; eine starke Vergrösserung der

1) Maxwell, l. c. § 702.

Verticalintensität desselben, sowie erhebliche Aenderungen während der Beobachtungen sind zu vermeiden.

f) Ungleicharmigkeit des Wagebalkens. Gleich dem vorigen Einfluss wird auch derjenige einer etwaigen Ungleichmässigkeit des Wagebalkens ausgemerzt, wenn man immer beiderseitige Ablenkungen beobachtet.

g) Beobachtung mit Spiegel und Scala. Bei Beobachtung mit Spiegel und Scala hat man die Ausschläge auf den Sinus zu reduciren. Die bezügliche Correction kann bei einer Genauigkeit von 0,1 Proc. für die Stromintensität vernachlässigt werden, wenn man in oben angegebener Weise dafür sorgt, dass $\varphi < {}^1/_{100}$ bleibt. Man kann dann $\sin\varphi = p/4A$ und $\cos\varphi = 1$ setzen, wenn p den Unterschied der Scalenablesungen beim Stromwenden in den festen Rollen und A den Abstand zwischen Spiegel und Scala bezeichnen.

Man erhält daher unter Berücksichtigung aller Correctionen schliesslich die Stromintensität:

$$(12)\quad i = \sqrt{\frac{g\,m_1}{n\,(N_1 + N_2)\,f}}\left(1 + \frac{\delta}{4\,\operatorname{tg}\varphi_1} - \frac{\vartheta}{2} - \theta\,\frac{p^2}{32\,A^2}\right)\sqrt{\frac{p}{4A} + \operatorname{tg}\psi}.$$

7. Ausführung.[1])

Ich habe bisher nur mit einem vorläufigen, selbst zusammengestellten Apparat die Brauchbarkeit der Methode prüfen, genauere Messungen noch nicht anstellen können. Es wurde das Rollensystem benutzt, für welches am Ende des dritten Abschnitts die Kraftwirkung numerisch angegeben ist, nämlich für $i = 1$:

$$n\,(N_1 + N_2)\,f = 372\,320\;[\mathrm{g\ cm\ sec^{-2}}].$$

Ferner ist annähernd das Gewicht der kleinen Rolle vermehrt um das der übrigen beweglichen Theile (vgl. Abschnitt 6_c):

$$m_1 = 200\ \mathrm{g};$$

1) Bei der Herstellung des Apparats ist auf die Auswahl der Materialien bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften besondere Sorgfalt zu verwenden. Neben electrolytischem Kupfer dürften Aluminiumbronzen in dieser Hinsicht zu empfehlen sein; von zwei Proben, die ich Hrn. Prof. Medicus verdanke, ist die eine (kupferärmere) ganz unbedeutend, die andere nicht nachweisbar magnetisch. Auch reines Aluminium ist sehr schwach magnetisch, wie schon Riess und Poggendorff fanden.

der Abstand zwischen Drehungsaxe und horizontalem Durchmesser der Rolle:

$$l = 20 \text{ cm.}$$

Da weiter: $g = 981$ [cm sec^{-2}]

ist, so ergibt sich bei Ausserachtlassung der Correctionen die Ablenkung ohne Reitergewichte, die einer Stromstärke $i = 1$ Amp. entspricht:

$$\sin\varphi = \frac{372\,320}{200 \,.\, 981} \cdot 0{,}01 = 0{,}0190,$$

also für einen Scalenabstand $A = 3000$ mm wird der Unterschied der Ablesungen beim Stromwenden:

$$p = 4A \sin\varphi = 228 \text{ mm.}$$

Ein Ablesefehler von $^1/_{10}$ mm würde also etwa $^1/_{4500}$ Fehler in der Stromintensität bedingen.

Das entsprechende, auf die bewegliche Rolle wirkende electrodynamische Drehungsmoment ist:

$$i^2 f n (N_1 + N_2)\, l = 0{,}01 \,.\, 372\,320 \,.\, 20 = 74464 \text{ [cm}^2\text{ g sec}^{-2}\text{]},$$

während das Drehungsmoment der Verticalintensität V des Erdmagnetismus ungefähr ist:

$$V \,.\, n \pi a^2 i = 0{,}4 \,.\, 82 \,.\, \pi \,.\, 7{,}74^2 \,.\, 0{,}1 = 617,$$

also nur etwa 0,83 Proc. des electrodynamischen Drehungsmoments.

Es berechnet sich ferner das Correctionsglied:

$$\vartheta \sin^2\varphi = \left\{\frac{f(B+2\beta) + f(B-2\beta) - 2f(B)}{2f(B)} \frac{l^2}{4\beta^2} - \frac{3PS_3}{f(B)}\right\} \sin^2\varphi$$

$$= \left\{-12{,}6 - 9{,}4\right\} \sin^2\varphi = -22{,}0 \sin^2\varphi.$$

Bewirkt man daher, dass $\sin\varphi$ höchstens $^1/_{100}$ ist, so wird dieses Correctionsglied nicht grösser als 0,22 Proc. Nun kann man die von der Stromstärke 1 Amp. bewirkte Drehung der Rolle nahezu compensiren durch ein Reitergewicht von 7,59 g an einem Wagearm von 10 cm Länge, welches ein Drehungsmoment von

$$7{,}59 \,.\, 981 \,.\, 10 = 74460 \text{ [cm}^2\text{ g sec}^{-2}\text{] ausübt.}$$

Das vierfache Gewicht, oder 30,36 g, würde der Stromstärke 2 Amp. das Gleichgewicht halten, wenn die Windungen sämmtlicher Rollen hintereinander geschaltet sind, der Stromstärke 4 Amp. dagegen bei Nebeneinanderschaltung der doppelten Windungen auf jeder der Rollen.

Da die Bandspule bei nicht zu langem Stromschluss eine Stromstärke von mehr als 2 Amp. in jeder der Windungen verträgt, so kann man mit dem vorstehenden Apparat unter Zuhülfenahme von vier Reitergewichten von 7,59, 15,18, 22,77 und 30,36 g Stromstärken bis über 4 Amp. messen.

Bei Verkleinerung der Windungszahl auf $^1/_{10}$ unter Beibehaltung der übrigen Dimensionen des Apparats würde man ein Electrodynamometer erhalten, welches zur absoluten Messung von Strömen zwischen 5 und 50 Amp. mit einer Genauigkeit von 0,1 Proc. sich eignete. In diesem Fall würde man an Stelle der Buff'schen Bandspirale besser eine Spule aus flachen Ringen, nach Art der Transformatoren von Gaulard und Gibbs, verwenden. Die Isolirung könnte man dann vielleicht zweckmässig aus Glimmerringen herstellen, und auf diese Weise wahrscheinlich noch höhere Stromstärken messen.

Würzburg, Juli 1891.

X. *Erwiderung auf die Kritik des Hrn. Ferdinand Braun, betreffend das Gesetz über die Gleichheit der Potentiale beim Uebergang von einem Metalle zu der Lösung eines seiner Salze; von H. Pellat.*

In einer in diesen Annalen erschienenen, „Ueber Tropfelectroden“ betitelten Abhandlung[1]), von der ich erst vor kurzem Kenntniss erhielt, greift Hr. Braun eines der beiden Gesetze an, die ich in einer Abhandlung, betitelt: „Différence de potentiel entre électrodes et électrolytes. — Limite entre la polarisation et l'électrolyse“[2]) aufgestellt habe. Dieses Gesetz lautet:

Die normale Potentialdifferenz zwischen einem Metall und der es umgebenden Lösung eines seiner Salze ist Null.

Die Einwände, welche Hr. Braun gegen mein Gesetz macht, sind theils theoretischer, theils experimenteller Natur.

Was die Theorie der Erscheinungen anbetrifft, so sagt Hr. Braun, das Helmholtz'sche Gesetz, betreffend die Doppelschichten, sei oft irrthümlich so gedeutet worden, als ob der Tropfstrom nur dann aufhöre, wenn das Moment der Doppelschicht Null geworden sei, während er aufhören müsse, sobald das Moment constant bleibe. Nun nimmt Hr. Braun weiter unten selbst als unbestritten an, — was mir übrigens durchaus richtig erscheint —, dass die Electricität während der Polarisation eines Quecksilbertropfens nicht direct durch die Berührungsfläche vom Electrolyten zur Electrode übergehen könne. Daraus geht, wenn man für einen Augenblick von der spontanen Depolarisation absieht, nothwendig hervor, dass in dem Drahte, welcher die Tropfelectrode mit dem am Grunde des Gefässes ruhenden Quecksilber verbindet, der Strom nur dann aufhört, wenn das Moment der Doppelschicht des sich mitten im Electro-

---

1) F. Braun, Wied. Ann. **41.** p. 448. 1890.

2) H. Pellat, Ann. de chim. et de phys. (6) **19.** p. 556. 1890. — Journ. de phys. (2) **9.** p. 401. 1890.

lyten vergrössernden Quecksilbertropfens genau gleich Null geworden ist, d. h. wenn die Potentialdifferenz zwischen Tropfen und Electrolyt verschwindet; wo sollte sonst die Electricität herkommen, die zur Ladung des während des Wachsthums des Tropfens stets an Oberfläche zunehmenden Condensators nöthig ist. Das ist aber nicht mehr genau richtig, wenn wir die (bisher nur wenig bekannten) Erscheinungen mit berücksichtigen, welche die spontane Depolarisation bedingen. Indem diese nämlich stets das normale electrische Moment wieder herzustellen strebt, führt sie unaufhörlich den Belegungen der Doppelfläche Electricität zu. Berücksichtigt man die spontane Depolarisation, so hört daher der Strom in dem Verbindungsdrahte nicht in dem Moment auf, in welchem das Moment der Doppelschicht Null wird, sondern in dem Augenblicke, in welchem die Erscheinungen, welche die spontane Depolarisation bedingen, während der Bildung eines Tropfens eben die Electricitätsmenge zuführten, welche zu seiner Vergrösserung bei der in diesem Augenblicke zwischen Electrolyt und Tropfen vorhandenen Potentialdifferenz, nöthig ist.

Wenn Hr. Braun dies sagen wollte, so bin ich ganz seiner Ansicht; denn ich habe diesen Punkt schon in der oben citirten Abhandlung erwähnt. Es geht daraus hervor, dass man nicht ohne weiteres die Potentialdifferenz e zwischen dem flüssigen Metalle, welches durch eine Tropfelectrode in den Electrolyten fliesst, und dem Metalle gleicher Natur, welches den Grund des Gefässes ausfüllt, der normalen Potentialdifferenz E zwischen diesem Metalle und dem Electrolyten gleich setzen darf, denn das ausfliessende Metall nimmt nicht genau das Potential des Electrolyten an: e ist ein Bruchtheil von E. Wenn man aber, wie bei meinen Versuchen e Null findet, so darf man daraus mit Recht schliessen, dass E auch Null ist. Ueberdies zeigt die Discussion, welche der Darstellung der Versuche in meiner Abhandlung folgt, dass der von mir gezogene Schluss durch diesen Einwand nicht entkräftet wird.

Vom experimentellen Standpunkt aus führt Hr. Braun zwei Thatsachen an, die seiner Ansicht nach mit dem von mir ausgesprochenen Gesetz unverträglich sind.

Die erste ist die, dass ein aus zwei, resp. in Chlorzink- und Zinksulfatlösung tauchende Zinkelectroden zusammengesetztes Element eine merkliche electromotorische Kraft besitzt. Nun sagt Hr. Braun, zwischen der Zinksulfat- und der Chlorzinklösung könne keine Potentialdifferenz bestehen. Kein Grund, weder theoretischer noch experimenteller Natur beweist, dass dem so sei. Man weiss vielmehr, dass zwei verschieden concentrirte Lösungen ein und desselben Salzes, wenn sie sich berühren, eine Potentialdifferenz aufweisen können. Ich habe die electromotorische Kraft dieser Säule gemessen; sie ist gleich 0,04 Volt und meiner Ansicht nach ist diese sehr kleine electromotorische Kraft gerade gleich der Potentialdifferenz zwischen den beiden Lösungen.

Die zweite Thatsache, die mein Gesetz entkräften soll, ist die folgende. Hr. Braun hat ein Element in folgender Weise zusammengesetzt. Metallisches Cadmium (amalgamirt?) taucht in eine wässerige Lösung (A) von Jodcadmium; unter dieser Lösung befindet sich eine Lösung des nämlichen Salzes in Amylalkohol (B). Die beiden Lösungen sind durch eine capillare Röhre miteinander verbunden. Diese Lösung in Amylalkohol schwimmt über einer mit A ihrer Natur nach identischen wässerigen Lösung von Jodcadmium A'. Unter dieser Lösung A' liegt eine Schicht flüssigen Cadmiumamalgams.[1])

Hr. Braun findet, dass dieses Element eine gewisse electromotorische Kraft (0,1 Volt) besitzt, und dass diese electromotorische Kraft sich beim Ausfluss der wässerigen Jodcadmiumlösung in die Lösung in Amylalkohol nicht ändert.

Ich bemerke, dass, wenn das Cadmiumamalgam reich genug an Cadmium gewesen wäre, um sich wie metallisches Cadmium zu verhalten, und wenn dies nicht der Fall ist, so beweist der Versuch nichts, die electromotorische Kraft des Elements Null hätte sein müssen; denn, da dieses Element durchaus symmetrisch ist, eliminiren sich die Potentialdifferenzen

---

1) Hr. Braun hat ein ganz ähnliches Element mit Goldelectroden hergestellt, welche in zwei, resp. mit Wasser und Nitrobenzol hergestellten Lösungen von $AuCl_4H$ eingesenkt sind. Alles, was ich über das Cadmiumelement sage, gilt Wort für Wort auch für dieses Element.

an den Berührungsstellen.[1]) Ich habe also diesen Versuch, in welchen sich offenbar ein Fehler eingeschlichen hat, nicht zu widerlegen. Er hat mich aber auf einen anderen geführt, den Hr. Braun hätte anstellen sollen, wenn er nicht an die Richtigkeit meines Gesetzes glaubte. Dieser Versuch, den ich ausgeführt habe, besteht darin, dass man das Element unsymmetrisch macht, indem man zwei chemisch reine[2]) Cadmiumelectroden, die eine in eine (9procentige) Lösung von Jodcadmium in Amylalkohol, die andere in eine (15procentige) Lösung desselben Salzes in Wasser taucht, während die beiden Lösungen miteinander communiciren. Dieses Element hat eine sehr kleine electromotische Kraft (0,0396 oder ungefähr 0,04 Volt bei 21,5^0) und diese electromotorische Kraft ist ziemlich variabel; sie ändert sich mit der Temperatur und wohl auch mit der Concentration, die sich im Laufe der Zeit an der Berührungsfläche modificirt. Meiner Ansicht nach ist diese sehr kleine electromotorische Kraft ganz oder fast ganz[3]) der Potentialdifferenz an der Berührungsfläche der beiden Lösungen zuzuschreiben.

Der von Hrn. Braun angestellte Versuch, nach welchem die electromotorische Kraft eines solchen Elements sich durch den Ausfluss der einen Lösung in die andere nicht ändert, darf nicht dahin gedeutet werden, dass diese beiden Lösungen dasselbe Potential haben. In der That kann die Beweisführung, welche ich für eine metallische Electrode,

---

1) Ich habe übrigens das Element des Hrn. Braun mit den Lösungen von Jodcadmium in Wasser und in Amylalkohol zusammengestellt, und bin dabei genau den Angaben der von Hrn. Braun seiner Arbeit beigegebenen Figur gefolgt. Trotz der Empfindlichkeit meiner Messmethode, die mir $^1/_{5000}$ eines Volts zu messen gestattete, habe ich die electromotorische Kraft dieser Säule gleich Null gefunden, wie das zu erwarten war.

2) Das angeblich reine Cadmium des Handels, welches Hr. Braun angewendet hat, ist in der Regel unrein. Ich habe ein durchaus reines Cadmiumamalgam durch Electrolyse einer sehr reinen (ganz zinkfreien) Cadmiumsulfatlösung mittelst einer Quecksilberkathode und einer parallelen Anode aus Kohle hergestellt.

3) Diese Lösungen in Wasser und Amylalkohol scheinen das Cadmiumamalgam ziemlich rasch anzugreifen; nach kurzer Zeit bilden sich zwischen den Lösungen und den Amalgamen fremde Producte, welche die electromotorische Kraft, die man für reine Berührungsflächen erhalten hatte, etwas modificiren können.

die ihre Oberfläche vergrössert und in den Electrolyten ausfliesst, angestellt habe, hier nicht wiederholt werden; es müssen sich, um einen sicheren Schluss zu erlauben, Electrode und Flüssigkeit durchaus nicht mischen können und es muss überdies die Electricität von der Electrode zur Flüssigkeit nur übergehen können, indem sie das Salz zersetzt und ein Ion der Electrode zuführt. Nun kann aber im Falle der Lösungen eines Salzes in Wasser und in Amylalkohol, dieses Salz von einer Lösung in die andere ohne Zersetzung übergehen. (Schüttelt man nur einen Augenblick eine Lösung von Jodcadmium in Amylalkohol mit reinem Wasser, so ist dieses reichlich mit Jodcadmium beladen.) Ueberdies lösen sich die beiden Flüssigkeiten Wasser und Amylalkohol gegenseitig auf. Es existirt daher ein wesentlicher Unterschied zwischen den Erscheinungen, die in diesem Fall auftreten und denen, welche bei der Berührung einer metallischen Electrode auftreten.

Meine Ueberzeugung von der Richtigkeit des von mir ausgesprochenen und an der Spitze dieses Artikels wiederholten Gesetzes ist daher noch so fest wie früher, um so mehr, als dieses Gesetz eine unmittelbare Folge der beiden nachfolgenden ist:

1) *Die Polarisation hört auf und die Electrolyse beginnt erst in dem Moment, in welchem der Electrolyt dasselbe Potential hat, wie die Kathode.* (Pellat.[1])

2) *Ein Metall*[2]) *kann sich als Kathode in der Lösung eines seiner Salze nicht polarisiren, indem die Electrolyse für die kleinste electromotorische Kraft, die das Metall auf der Kathode niederzuschlagen strebt, beginnt.* (Lippmann.[3]))

---

1) Pellat, l. c.

2) Selbstverständlich muss, damit das von Hrn. Lippmann, sowie das von mir ausgesprochene Gesetz gültig seien, das Metall der Electrode dasselbe sein, wie das, welches der Electrolyt ausscheidet. Ein unreines Metall oder sogar ein reines Metall, welches sich in einem anderen molecularen Zustande befindet, als das electrolytische Metall, kann sich ein wenig in der Lösung eines seiner Salze polarisiren und daher nicht genau das Potential der Lösung im normalen Zustande haben.

3) Lippmann, Journ. de phys. (1) 8. p. 48. 1879.

XI. *Ueber das Gesetz der elastischen Dehnung; von Joseph Osgood Thompson.*

In der Elasticitätstheorie wird gewöhnlich angenommen, dass die elastische Verlängerung eines Stabes oder Drahtes der Belastung proportional ist. Man hat aus den Versuchen gefolgert, dass dies Gesetz in allen denjenigen Fällen Gültigkeit hat, in welchen die Verlängerung innerhalb der sogenannten Elasticitätsgrenze liegt. Hooke[1]) war der erste, der dies Gesetz aufstellte, und seine Behauptung „ut tensio sic vis", obwohl bisweilen in Frage gestellt, scheint die Versuchsprobe bis auf die Gegenwart bestanden zu haben. Wertheim[2]) in seinen oft genannten Untersuchungen über die Elasticität der Metalle, und später Edlund[3]) in seinen Messungen der thermischen Aenderungen, die bei der Dehnung von Drähten hervorgerufen werden, finden keine Ungenauigkeit in dem gewöhnlichen Gesetz. Ebensowenig Morin[4]), obgleich der Abstand zwischen den unteren und oberen Marken auf seinen Drähten 21 m betrug.

Auch Miller[5]) sucht zu zeigen, dass die elastische Dehnung der Kraft proportional ist. Meines Wissens hat bis jetzt Jeder für selbstverständlich gehalten, dass das alte Gesetz gültig sei, und es ist nie versucht worden, dasselbe einer strengen Kritik zu unterziehen.

Bei einigen Messungen des Hrn. Stradling hier kam die Frage zur Sprache. Prof. F. Kohlrausch forderte mich auf, dieselbe in einer sorgfältigen Untersuchung zu behandeln.

1) R. Hooke, Lectures and Collections. London 1679.
2) Wertheim, Pogg. Ann. Ergbd. **2.** p. 1. 1848.
3) Edlund, Pogg. Ann. **114.** p. 1. 1861 u. **126.** p. 539. 1865.
4) Morin, Compt. rend. **54.** p. 235. 1862.
5) Miller, Sitzungsber. d. math.-phys. Cl. der kgl. bayer. Acad. d. Wiss. 1882. Heft 4.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für seine schätzbaren Rathschläge und Hülfe bei dieser Untersuchung meinen innigsten Dank auszusprechen.

A priori liegt kein Grund vor, welcher für die strenge Gültigkeit des einfachen Proportionalitätsgesetzes spräche. In der That, wenn man den Fall näher betrachtet, so scheint es sehr wahrscheinlich, dass sich Abweichungen von dem Gesetze finden. Wenn ein Draht einer Dehnung unterworfen ist, so werden die relativen Lagen seiner Molecüle verändert, und er wird ein merklich verschiedener Körper. Folglich sollte man sich nicht wundern, wenn in einem und demselben Körper der Elasticitätsmodul eine Abhängigkeit von der Deformation zeigt.

Da nun von den früheren Beobachtern bewiesen ist, dass die Abweichungen von dem Proportionalitätsgesetz, wenn es solche gibt, sehr klein sind, so wird im voraus klar, dass zum Nachweis jener Abweichungen die Beobachtungen eine sehr hohe Genauigkeit besitzen müssen. Man wird also folgende Versuchsbedingungen einzuhalten haben: Der Draht muss lang und frei von Krümmungen sein. Die Temperatur des Ortes, wo die Versuche ausgeführt werden, muss während eines Versuches annähernd constant bleiben.

Ferner müssen mehrere Nebenphänomene in Betracht gezogen werden, von denen die wichtigsten sind: die Temperaturänderungen bei der Volumänderung des Drahtes und die elastische Nachwirkung. Der Einfluss dieser Nebenphänomene wird später im einzelnen erörtert werden.

Die Drähte, welche von Hrn. Obermaier in Nürnberg zu dem Zwecke besonders verfertigt waren, gaben mir die ersten der obengenannten Versuchsbedingungen. Der Thurm des physikalischen Institutes zu Strassburg gewährte die nothwendige Länge. Ein Draht von etwa 23 m wurde verwendet, und der Thurm besass, da er auf der Nordseite des Gebäudes lag, eine so gleichmässige Temperatur, dass die totale Aenderung eines ganzen Vormittags sich gewöhnlich auf weniger als 0,5° belief. Um zu jeder Zeit sowohl die mittlere Temperatur, als auch die Aenderung derselben bestimmen zu können, brachte ich zuerst sechs Thermometer in Anwendung, welche in glei-

chen Abständen in dem Thurme aufgehängt wurden. Später wurde, auf Vorschlag von Prof. Kohlrausch, an Stelle der sechs Thermometer ein Messingdraht von etwa 23 m Länge verwendet, welcher parallel mit dem Hauptdraht lief, und ein constantes Gewicht trug. Da dieser „Thermometerdraht" nur 9 cm von dem Hauptdraht und beide gleich weit entfernt vom Kathetometer I waren, so war ich im Stande, ohne die Einstellung des Oculars des Fernrohres zu ändern, auf die Marke an dem „Thermometerdraht" zu visiren, und die Temperaturen bis auf $^1/_{40}{}^0$ zu messen.

Apparat.

In dem Thurme des Institutes befinden sich vier feste Pfeiler, von denen drei innerhalb des Thurmes, fast an der Spitze enden. Ein grosser viereckiger Balken von 25 cm Dicke wurde auf zwei diagonal gegenüber liegende Pfeiler gelegt, und dieser ergab eine unbiegsame Stütze für das obere Ende des Drahtes. Dem grossen Balken parallel wurde ein kleinerer gelegt, auf dem sich ein Mikroskop befand, welches auf die obere Marke gerichtet war. Der grosse Balken ruhte auf eisernen Füssen, welche so angepasst waren, dass die ganze Einrichtung vollständig fest stand. Ein bewegliches Fadenkreuz im Ocular des Mikroskops ermöglichte eine Verschiebung der Marke von 0,005 mm wahrzunehmen. Da eine Belastung von 70 kg auf der Mitte des Balkens eine Verschiebung von nur 0,03 mm hervorrief, und da das schwerste Gewicht, welches in meinen Versuchen angewendet wurde, 18 kg betrug, so dürfen wir die obere Marke als constant ansehen.

Jedoch wurde, um jede Unsicherheit zu beseitigen, die Marke öfters beobachtet, und sie ergab sich als vollständig constant.

An dem unteren Ende des Drahtes brachte man folgende Einrichtung an: Zwei Kathetometer wurden auf denselben Steinblock gestellt, das eine, um die Stellung der Marke bei Nullbelastung, das andere, um die Senkung derselben zu beobachten. Um eine schnelle Messung zu ermöglichen, und den störenden Einfluss der Nachwirkung möglichst zu verringern, gebrauchte man einen in Glycerin getauchten Dämpfer. Hierbei war man im Stande, innerhalb 10 Secunden nach der Be-

lastung das Kathetometer genau einzustellen. Um die Möglichkeit einer Reibung des Dämpfers an den Seiten des umgebenden Gefässes zu verhindern, war der Dämpfer an dem oberen Ende eines leichten rechtwinkligen Rahmens befestigt, an dessen unterem Ende die Gewichtsschale angebracht war. Der Rahmen umgab das Gefäss so, dass er weder mit demselben, noch mit dem Brett, auf welchem es stand, in Berührung kam. Ohne eine solche Einrichtung würde eine Reibung zwischen dem Dämpfer und den Seiten des Gefässes entstanden sein, wenn sich die Belastung nicht genau in der Mitte der Gewichtsschale befand. Ausserdem war zur raschen Beruhigung der Draht durch eine kleine Oeffnung in einem Brettchen geführt und der Rahmen durch eine Gabel an grösseren Drehungen gehindert.

Die Gewichte, welche in Anwendung kamen, waren sorgfältig calibrirt worden, sodass der durchschnittliche Fehler weniger als $^1/_{20000}$ betrug. Anfangs benutzte ich als untere Marke einen feinen Diamantstrich auf dem Drahte selbst oder auf einer Glasperle. Später befestigte ich an dem Drahte eine feine auf Papier gedruckte Pfeilspitze, und dadurch war eine Sicherheit in der Einstellung bis auf 0,005 mm ermöglicht. Da in einigen Fällen die beobachtete Dehnung mehr als 58 mm betrug, so ist es klar, dass, wenn man noch dazu Mittelwerthe von vielen Messungen nimmt, man im Stande ist, eine bedeutende Genauigkeit zu erreichen.

Einfluss der Temperaturänderungen.

Man konnte leicht vorhersehen, dass die Hauptschwierigkeiten in der Messung der wahren elastischen Dehnung entstehen würden durch die Nachwirkung und die von den Volumänderungen hervorgerufenen Temperaturänderungen. Diese letzteren sind nach Theorie und Beobachtung proportional der Belastung, vorausgesetzt, dass die Dehnung innerhalb der sogenannten Elasticitätsgrenze bleibt. Durch besondere Beobachtungen mit einem Thermoelement habe ich mich noch davon überzeugt, dass bei meinen Versuchen, innerhalb der Fehlergrenze, keine Abweichung von der Proportionalität dieser Thermoeffecte mit der Belastung vorhanden war. Dies spricht

auch dafür, dass in keinem Falle die Belastung zu weit gesteigert wurde. Diese thermischen Effecte waren in jedem Falle von grösserem Einfluss als die Nachwirkung.

Die von W. Thomson hergeleitete Gleichung für die durch eine Belastung Δp hervorgerufene Temperaturabnahme Δt ist:

$$\Delta t = \frac{A T \alpha}{w c} \Delta p,$$

wo A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit ist, T die absolute Temperatur, α der Coëfficient der Wärmeausdehnung, w die Masse der Längeneinheit des Drahtes und c die specifische Wärme des Metalles bei constantem Druck. Clausius[1]) stellt dieselbe Gleichung auf und gibt an, dass Joule diese Gleichung durch Versuche bestätigt hat. Doch beschränkt sich die Untersuchung von Joule auf eine nur angenäherte Bestätigung der obigen Gleichung. Edlund[2]), der dieselbe Arbeit später und mit den besten damals bekannten Methoden ausführte, erhielt thermische Effecte, die etwa um 40 Proc. kleiner waren als die theoretischen. Indem ich als Grundlage meiner Berechnungen die von Edlund erreichten Resultate annahm, fand ich, dass in einigen Fällen der Einfluss dieser thermischen Effecte in meinen Messungen 0,10 mm betragen könnte. Der Einfluss der Nachwirkung war, wie später gezeigt wird, viel geringer. Wegen der Unsicherheit in der Bestimmung des momentanen Temperaturzustandes des belasteten Drahtes verwandte ich, um ein schnelles Verschwinden der thermischen Effecte zu ermöglichen, bei fast allen Versuchen dünne Drähte von 0,2 bis 0,3 mm Durchmesser. Um mich darüber zu orientiren, wie schnell der Draht seine ursprüngliche Temperatur wieder annehme, nachdem ein Gewicht auf die Schale gelegt worden war, gebrauchte ich ein Thermoelement mit Spiegelgalvanometer und Scala. Das Thermoelement bestand aus zwei sehr feinen Drähten, der eine von Eisen, der andere von Neusilber, welche mit möglichst wenig Loth an dem Hauptdrahte angebracht waren. Die Empfindlichkeit bei vier Versuchen ergab sich als 72, 71, 77 und 72 Scalentheile, also 73 Scalentheile im Durchschnitt für 1° C. In jedem Falle

1) Clausius, Mech. Wärmetheorie 3. Aufl. **1.** p. 199. 1887.

2) Edlund, Pogg. Ann. **126.** p. 557. 1865.



wurden nur erste Ausschläge beobachtet. Die Schwingungsdauer der Galvanometernadel war 6,5 Sec. Die Verbindungen der Neusilber- und Eisendrähte mit den Galvanometerdrähten waren in Petroleum von constanter Temperatur, die beiden Löthstellen auf dem Hauptdrahte in ein kleines mit Wasser gefülltes Gummigefäss getaucht. Die Temperaturen des Wassers und des Petroleums wurden genau bestimmt, und dann wurde mittelst eines Stromschlüssels der Stromkreis geschlossen.

Die Verbindungsstellen der Drähte mit dem Hauptdraht waren etwa 15 mm weit voneinander entfernt; bei der Temperaturänderung durch die Anspannung des Drahtes waren sie mit ein wenig Baumwolle gegen Luftströmungen geschützt. Freilich verzögerte die Baumwolle die Abkühlung, resp. die Erwärmung des Drahtes; ohne dieselbe wäre die Abkühlung also noch rascher gewesen. In einer Reihe von acht nacheinander folgenden Bestimmungen war die mittlere Ruhelage der Galvanometernadel 635,7, die Abkühlung des Messingdrahtes durch eine Belastung von 1,5 kg verursachte im Mittel einen ersten Ausschlag von 9,1 mm nach kleineren Zahlen, und nach 13 Sec., oder zwei Schwingungen, war die mittlere Ruhelage 635,9.

Ein weiterer Beweis des schnellen Verschwindens der thermischen Effecte ist durch diesen Ausschlag von 9,1 mm selbst gegeben. Der erste Ausschlag, wie schon erwähnt, war 73 Scalentheile für 1°. Die durch 1,5 kg Belastung hervorgerufene Temperaturänderung betrug nach Edlund 0,225°, und dieser Temperaturunterschied, wenn er constant bliebe, würde einen ersten Ausschlag von 16,4 Scalentheilen verursacht haben. Thatsächlich war der Ausschlag nur 9,1 Scalentheile. Hieraus kann man auf das schnelle Verschwinden der thermischen Effecte schliessen.

In allen meinen Versuchen, sogar in den äussersten Fällen, fand ich stets, dass nach einer Belastung die Nadel einen gewissen Ausschlag angab, und sich dann ohne merkbare Zögerung in die frühere Ruhelage zurückzog. Auf diese Weise wurde es klar, dass nach meiner Beobachtungszeit 13 Sec. keine sichtbare Spur der Erkaltung blieb. Wenn ein Erkalten von $^1/_{80}{}^0$, genug, um eine Contraction von 0,005 mm in der

Länge des Drahtes zu bewirken, zurückgeblieben wäre, so würde das Galvanometer es angegeben haben.

Die Angabe des Galvanometers bestätigte sich, indem ich die allmähliche Contraction oder Verlängerung des Drahtes beobachtete, gleich nachdem ich den Draht befreit oder beschwert hatte. In den ersten 10 oder 12 Sec. trat eine Aenderung der Länge von z. B. 0,07 mm ein, dann in der darauf folgenden Minute eine weitere Aenderung von 0,01 mm. Die erste Aenderung würde man hauptsächlich den thermischen Effecten zuschreiben, die zweite der Nachwirkung. Da es kaum möglich ist, in weniger als 12 Sec. die Schale zu belasten und das Kathetometer genau einzustellen, so war es mir gleichgültig, in welcher kürzeren Zeit der Draht seine normale Temperatur wiedererlangte.

Hierbei mag erwähnt werden, dass Wertheim seine Messungen erst 5 oder 10 Min. nach der Belastung machte; er wartete, wie er sagt, bis die Lage der Marke fest stand. Mit anderen Worten, er that gerade, was er hätte vermeiden sollen, er liess seine Messungen von dem wirksamsten Theile der Nachwirkung beeinflussen. Miller dagegen ging im entgegengesetzten Sinne zu weit, indem er Messungen 2 Sec. nach der Belastung machte. Seine Resultate sind offenbar von Temperaturänderungen beeinflusst, welche er in einer späteren Abhandlung[1]) behandelt.

Die Nachwirkung.

Den Einfluss der Nachwirkung auf meine Resultate vollständig zu berechnen, würde natürlich sehr viel Zeit und Mühe gekostet haben. Erstens sind diese Phänomene bis jetzt hauptsächlich bei Torsion und Biegung untersucht worden, und die Gesetze bei Dehnung wenigstens nicht für Metalle bekannt. Ferner summiren sich bei uns verschiedenartige Nachwirkungen, und in diesem Falle wird die Sache viel verwickelter. Die Nachwirkung bei der Dehnung eines Kautschukfadens ist der Grösse der Dehnung ungefähr proportional.[2]) Wahrscheinlich gilt diese Beziehung auch für Metalle, und wenn dies der

1) Miller, Wied. Ann. **20.** p. 94. 1883.

2) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **158.** p. 360. 1876.

Fall ist, so wird die Nachwirkung für meine Frage ohnehin unwirksam, sobald man nur die Verlängerung jedesmal zur gleichen Zeit nach der Belastung beobachtet. Da nun ausserdem die Nachwirkung überhaupt bei meinen Versuchen sehr klein war, so werde ich in meine Resultate keine Correction wegen der Nachwirkung einführen.

Bei den grössten Spannungen las ich immer 13 Sec. nach der Belastung ab. Dies konnte bewirkt werden, indem ich das Kathetometer annähernd einstellte, ehe das Gewicht auf die Schale gelegt wurde. Sorgfältige Messungen ergaben, dass diese Vorsicht nur bei der Anwendung der schwersten Gewichte erforderlich war. Sonst zeigte sich kein Unterschied, ob die Einstellung in 13 Sec. oder einige Secunden später geschah. Die Messungen wurden, mit wenigen Ausnahmen, in Zeitintervallen von zwei Minuten ausgeführt. In dieser Zeit war die der Entlastung folgende Nachwirkung fast ganz verschwunden.

Um dies zu zeigen, können die Resultate zweier Versuchsreihen dienen, die auf p. 564 und 566 mitgetheilt werden.

Um jedoch zu bestimmen, in welcher kürzeren Zeit dies geschieht, wandte ich folgende Einrichtung an: Ein feiner biegsamer Leinenfaden wurde an der Gewichtsschale befestigt, und dann über eine unten am Boden befestigte Rolle geleitet. Der Faden wurde dann an die Axe eines Rades angebunden, und hierdurch konnte ich dem Drahte eine beliebige Spannung mittheilen. Um die relativen Einflüsse der Nachwirkung und der thermischen Effecte zu vergleichen, verfuhr ich folgendermaassen:

Mittelst des Fadens wurde dem Draht eine einer gewissen Belastung entsprechende Spannung mitgetheilt. Der Draht wurde etwa 13 Sec. gespannt, dann mittelst des Rades losgelassen. Während dieses Verfahrens war es nicht nothwendig, mein Auge von dem Fernrohr zu entfernen. Die Marke kam in ungefähr 1 Sec. ohne Schwingungen zur Ruhe und ungefähr 1 Sec. später war die Einstellung beendigt. Dann maass ich mittelst der Mikrometerschraube von Kathetometer II die Aenderung der Lage der Marke in den folgenden 11 Sec., dann die weitere Aenderung von der 13. bis zur 30. Secunde. In dieser Zeit kam die Marke merklich zum früheren Nullpunkt zurück.

Die Resultate der Messungen mit dem Messingdraht sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Vorhergehende Spannung	Aenderung von 2—13 sec	Aenderung von 13—30 sec	Totale Aenderung
0,6 kg	0,035 mm	0,001 mm	0,036 mm
1,2 „	0,062 „	0,010 „	0,072 „
1,8 „	0,100 „	0,020 „	0,120 „

Die Zahlen in jeder Columne sind Mittelwerthe aus resp. 10, 20 und 8 Beobachtungen. Dass die in der zweiten Columne angegebenen Aenderungen zum grössten Theil von der Temperaturänderung des Drahtes und nicht von der Nachwirkung herrühren, lässt sich folgendermaassen beweisen:

Setzen wir in der schon erwähnten Gleichung nach Edlund statt A den Werth 1/682,7, so bekommen wir:

$$\Delta t = \frac{1}{682,7} \frac{T\alpha}{w\,c} \Delta p.$$

In diesen Versuchen war $T = 285^0$, $\alpha = 0,0_4 18$, $w = 0,0_3 528$ kg/m und $c = 0,094$. Aus der Gleichung ergibt sich $\Delta t = 0,15^0$, wenn $\Delta p = 1$ kg. Für den 22,7 m langen Draht berechnet sich die Aenderung 0,409 mm für 1^0, und 0,0614 mm, wenn $\Delta t = 0,15^0$.

Also bei Entlastungen von 0,6, 1,2 und 1,8 kg sollten die durch Wärmeentwickelung im ersten Augenblick entstehenden Verlängerungen 0,037, 0,074 und 0,110 mm betragen.

Diese Zahlen kommen den in der zweiten Columne der obigen Tabelle angegebenen so nahe, wie das Verfahren erwarten lässt.

Aus dem Obigen geht hervor, dass die wegen der Nachwirkung nothwendige Correction sicherlich gering ist. Die durch die 1,2 kg Belastung hervorgebrachte Verlängerung betrug 43,55 mm, und die nach 13 Sec. stattfindende Aenderung von 0,01 mm ist hiergegen zu vernachlässigen.

Beobachtungsverfahren.

Bei allen Messungen war die Methode dieselbe. Nachdem ich die Lage der Marke auf dem Thermometerdraht beobachtet hatte, wurden zuerst die Fernrohre der beiden Kathetometer auf die Marke des Hauptdrahtes gerichtet und eingestellt.

Hierauf legte ich ein Gewicht von 0,2 kg auf die Schale. Die Senkung, welche die Marke dadurch erhielt, wurde durch Kathetometer I schnell beobachtet, und dann wurde das Gewicht sofort weggenommen. Zwei Minuten später wurde die etwaige Aenderung des Nullpunktes durch die Mikrometerschraube von Kathetometer II gemessen, und dasselbe Verfahren mit einem Gewichte von 0,4 kg wiederholt. In einigen Fällen wurde die Belastung bis zu 1,8 kg gesteigert.

Mittelst der Mikrometerschraube von Kathetometer II habe ich etwaige Aenderungen des Nullpunktes bis auf 0,005 mm messen können. Von dieser Seite her waren nur geringe Fehler möglich, weil fast ohne Ausnahme das allmähliche Sinken der Marke infolge der Temperatur und anderer Ursachen die Schraube immer nach derselben Richtung zu drehen gestattete.

Am Ende jeder Beobachtungsreihe wurde der Nullpunkt wieder durch beide Kathetometer beobachtet. Der Unterschied in den Angaben der zwei Instrumente war durchschnittlich weniger als 0,005 mm. Schliesslich wurde, um die zufällige Temperaturänderung zu eliminiren, die Marke auf dem Thermometerdraht beobachtet.

Versuche mit Messingdraht.

Als Beispiel des eben besprochenen Beobachtungsverfahrens gebe ich folgende Messungsreihe:

April 25. $10^h\ 5^m$. Thermometerdraht 540,71.
Temperatur 9,5°.

Mehrbelastung	Zeit	Kath. I	Kath. II	Verlängerung
0 kg	$10^h\ 08^m$	548,96 mm		
0,2 "	09	41,84 "	0,15 mm	7,12 mm
0,4 "	11	34,70 "	" "	14,26 "
0,6 "	13	27,46 "	" "	21,50 "
0,8 "	15	20,18 "	" "	28,78 "
1,0 "	17	12,81 "	0,14 "	36,14 "
1,2 "	19	5,39 "	" "	43,56 "
1,4 "	21	497,885 "	" "	51,065 "
1,6 "	23	90,26 "	0,135 "	58,685 "
1,8 "	25	82,60 "	0,125 "	66,335 "
0 "	27	548,92 "	0,105 "	

$10^h\ 30^m$. Thermometerdraht 540,68.

Die Senkung des Nullpunktes während dieser Messungen war nach Kathetometer I 0,04 mm und nach Kathetometer II 0,045 mm. Der Thermometerdraht, welcher dem untersuchten Drahte gleich war, verlängerte sich in dieser Zeit um 0,03 mm. Die Temperaturzunahme war also ziemlich stark, etwa zweimal grösser als gewöhnlich. Die obige Tabelle, und andere ähnliche, deuten an, wie schon auf p. 563 erwähnt, dass bei einer Mehrbelastung von 1,8 kg die Nachwirkung anfängt merklich zu werden. Ich habe diese letzte Verlängerung blos angegeben, aber nicht in Rechnung gezogen. Die Anfangsbelastung plus 1,8 kg betrug beinahe die Hälfte des Bruchgewichtes.

Zusammenstellung von zehn Messungsreihen.

kg	mm										mm
0,2	7,10	7,13	7,12	7,11	7,105	7,12	7,11	7,11	7,12	7,09	7,111
0,4	14,25	14,265	14,26	14,28	14,285	14,27	14,265	14,27	14,28	14,27	14,269
0,6	21,47	21,50	21,50	21,50	21,485	21,495	21,49	21,475	21,49	21,49	21,489
0,8	28,76	28,775	28,78	28,77	28,75	28,785	28,77	28,77	28,79	28,77	28,772
1,0	36,11	36,125	36,14	36,145	36,115	36,13	36,13	36,11	36,12	36,12	36,124
1,2	43,53	43,57	43,56	43,55	43,555	[1]	43,57	43,55	43,545	43,56	43,554
1,4	51,05	51,07	51,065	51,07	51,065	51,06	51,065	51,09	51,055	51,08	51,067
1,6	58,66	58,71	58,685	58,71	58,66	58,69	58,675	58,68	58,69	58,675	58,683
1,8	66,33	66,355	66,335	66,36	66,32	66,35	66,31	66,32	66,34	66,82	66,334

Noch weitere zehn Messungsreihen wurden ausgeführt. Das Mittel aus allen enthält die folgende Tabelle unter x beob.

p	x beob.	x ber.	beob. — ber.
0,2 kg	7,111 mm	7,110 mm	+0,001 mm
0,4 "	14,272 "	14,271 "	+ 1 "
0,6 "	21,488 "	21,488 "	± 0 "
0,8 "	28,770 "	28,770 "	± 0 "
1,0 "	36,119 "	36,122 "	— 3 "
1,2 "	43,554 "	43,554 "	± 0 "
1,4 "	51,076 "	51,071 "	+ 5 "
1,6 "	58,679 "	58,681 "	— 2 "
1,8 "	66,341 "	—	—

Mittlere Temperatur 9°.

1) Es wurde keine Messung gemacht. Wenn ich gewartet hätte, bis die Marke zu Ruhe gekommen wäre, würde die Nachwirkung zu stark eingetreten sein.

Querschnitt des Drahtes	0,0627 mm²
Länge „ „	22700 mm
Dichtigkeit „ „	8,42
Anfangsbelastung	0,665 kg

p ist die Mehrbelastung, x die Dehnung.

Die Resultate meiner Messungen durch eine Gleichung von der Form: $x = ap + bp^2 + cp^3$
ausgedrückt, erhielt ich:

$$x = 35{,}4385\,p + 0{,}5353\,p^2 + 0{,}1487\,p^3.$$

Die Berechnung der wahrscheinlichsten Werthe der Constanten a, b und c in diesem Falle, sowie in den anderen, wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgeführt.

Aus den durch 1,4 kg Belastung hervorgebrachten Verlängerungen, die in der Tabelle auf p. 565 angegeben sind, berechnen sich der mittlere Fehler der einzelnen Messungen 0,011, und der wahrscheinliche Fehler des Mittelwerthes 0,0024 mm. 2 Minuten nach der Be- und Entlastung war die durchschnittliche Senkung des Nullpunktes 0,009 mm.

Die Anfangsbelastung, bestehend aus Rahmen, Schale, Dämpfer und der Hälfte des Gewichtes des Drahtes betrug 0,665 kg. Dies war wahrscheinlich zweimal so viel, als wirklich nothwendig war, um den Draht gerade zu halten. Später wurde ein leichterer Rahmen angewendet.

Versuche mit Kupferdraht.

Die folgende ist eine von zehn am 23. Mai ausgeführten Messungsreihen:

$4^h\ 7^m$. Thermometerdraht 540,70.

Mehrbelastung	Zeit	Kath. I	Kath. II	Verlängerung
0 kg	$4^h\ 09^m$	554,82 mm		
0,2 „	10	49,29 „	0,15 mm	5,53 mm
0,4 „	12	43,73 „	„ „	11,09 „
0,6 „	14	38,14 „	„ „	16,68 „
0,8 „	16	32,51 „	„ „	22,31 „
1,0 „	18	26,84 „	0,14 „	27,97 „
1,2 „	20	21,14 „	0,13 „	33,66 „
0 „	22	554,795 „	0,12 „	—
Senkung des Nullpunktes:		0,025	0,03 mm	

$4^h\ 27^m$. Thermometerdraht 540,70.

$4^h\ 33^m$, am Anfange der nächsten Beobachtungsreihe, war der Nullpunkt wegen der Nachwirkung um 0,015 mm gestiegen. Dies war gewöhnlich der Fall zwischen je zwei Beobachtungsreihen. Der Einfluss der Nachwirkung bei Kupfer, obschon etwas grösser als bei den anderen Metallen, war recht stark genug, um die Messungen zu beeinträchtigen.

An diesem Tage war die Temperatur nicht constant. Die gesammte gleichmässig verlaufende Aenderung in der Länge des Thermometerdrahtes zwischen $2^h\ 50^m$ und $5^h\ 23^m$ betrug 0,02 mm.

Die folgende Tabelle gibt die Resultate von acht nacheinander folgenden, am 23. Mai ausgeführten Messungsreihen mit Kupferdraht. Die Verlängerung des Thermometerdrahtes während der Messungen betrug 0,12 mm.

p kg									Mittel mm
0,2	5,535	5,535	5,54	5,53	5,53	5,53	5,53	5,535	5,533
0,4	11,085	11,08	11,10	11,085	11,09	11,09	11,09	11,095	11,090
0,6	16,675	16,675	16,685	16,685	16,685	16,68	16,67	16,68	16,680
0,8	22,31	22,305	22,31	22,31	22,30	22,31	22,31	22,31	22,308
1,0	27,97	27,94	27,98	27,985	27,95	27,97	27,94	27,945	27,960
1,2	33,665	33,65	33,72	33,685	33,67	33,66	33,64	33,62	33,664

Die folgende Tabelle gibt Mittelwerthe von 16 Messungsreihen mit Kupferdraht:

p	x beob.	x ber.	beob. — ber.
0,2 kg	5,531 mm	5,529 mm	+0,002 mm
0,4 „	11,084 „	11,086 „	— 2 „
0,6 „	16,671 „	16,673 „	— 2 „
0,8 „	22,298 „	22,294 „	+ 4 „
1,0 „	27,949 „	27,951 „	— 2 „
1,2 „	33,646 „	33,646 „	± 0 „

Mittlere Temperatur 13,5°
Dichtigkeit des Drahtes 8,99
Querschnitt „ „ 0,0641 mm²
Länge „ „ 22,69 m
Anfangsbelastung 0,192 kg.

Die Zahlen der dritten Columne wurden nach der Gleichung berechnet:

$$x = 27{,}578\,p + 0{,}3193\,p^2 + 0{,}0538\,p^3.$$

Die Anfangsbelastung betrug 0,192 kg. 0,15 kg genügte, um den Draht zu strecken, 0,10 kg noch nicht.

Versuche mit Stahldraht.

Folgende Tabelle stellt die Mittelwerthe von 20 Beobachtungsreihen dar:

p	x beob.	x ber.	beob. — ber.
0,2 kg	7,078 mm	7,077 mm	+0,001 mm
0,4 „	14,196 „	14,197 „	— 1 „
0,6 „	21,358 „	21,358 „	± 0 „
0,8 „	28,558 „	28,558 „	± 0 „
1,0 „	35,792 „	35,793 „	— 1 „

Mittlere Temperatur 13°
Dichtigkeit des Drahtes 7,74
Querschnitt „ „ 0,03263 mm²
Länge „ „ 22,70 m
Anfangsbelastung 0,491 kg.

Die Zahlen wurden nach der Formel berechnet:

$$x = 35,2725\,p + 0,5725\,p^2 - 0,0525\,p^3.$$

Als Beweis für die Geringfügigkeit der Nachwirkung mag erwähnt werden, dass in zehn nacheinander folgenden Messungsreihen die durch die Maximalbelastung verursachte Dehnung in keinem Falle mehr als 0,0225 mm von dem Mittelwerthe abwich. 2 Minuten nach der Be- und Entlastung befand sich die Marke durchschnittlich 0,01 mm tiefer, als gerade vor der Belastung.

Versuche mit Silberdraht.

Folgende Tabelle stellt das mittlere Resultat von acht Messungsreihen dar:

p	x beob.	x ber.	beob. — ber.
0,2 kg	7,898 mm	7,896 mm	+0,002 mm
0,4 „	15,820 „	15,822 „	— 2 „
0,6 „	23,775 „	23,776 „	— 1 „
0,8 „	31,758 „	31,756 „	+ 2 „
1,0 „	39,762 „	39,762 „	± 0 „

Mittlere Temperatur 14°
Dichtigkeit des Drahtes 10,00

Querschnitt des Drahtes	0,0687 mm²
Länge „ „	22,69 m
Anfangsbelastung	0,593 kg.

Die Zahlen wurden nach der Gleichung berechnet:

$$x = 39{,}4030\,p + 0{,}3905\,p^2 - 0{,}0313\,p^3.$$

Dieser Draht war nicht so frei von Krümmungen, wie die anderen. Infolgedessen war es nöthig, mit einer verhältnissmässig grossen Anfangsbelastung zu beginnen.

Der Einfluss der Nachwirkung war in der Regel so gering, dass er nicht gemessen werden konnte. Nach jeder Entlastung kehrte die Marke schnell zum Nullpunkte zurück, und das allmähliche Sinken des Nullpunktes erklärte sich fast allein aus einer langsamen Temperaturerhöhung im Beobachtungsraume.

Berechnung des wahren Elasticitätsmoduls.

Aus den mitgetheilten Resultaten geht hervor, dass der Elasticitätsmodul in jedem Falle eine Function der Spannung ist. Aus der Gleichung:

$$x = ap + bp^2 + cp^3,$$

welche den Zusammenhang zwischen Dehnung und Belastung angibt, erhält man:

$$\frac{dx}{dp} = a + 2bp + 3cp^2.$$

Hieraus kann man den Modul für jede beliebige Spannung berechnen.

Die fast vollkommene Uebereinstimmung der Beobachtung mit der Rechnung von einer geringen Anfangsbelastung an, macht es höchst wahrscheinlich, dass man die Gleichung rückwärts bis zur Nullbelastung anwenden darf. So werden wir im Stande sein, den wahren Elasticitätsmodul zu bestimmen, den Modul des Körpers, ehe er irgend einer Deformation unterworfen worden ist.

Um diesen wahren Modul zu bestimmen, verfahren wir auf folgende Weise:

Sei X_0 die Verlängerung durch die Anfangsbelastung P_0.[1])

1) Für P_0 wird das Gewicht des Rahmens mit Schale und Dämpfer, vermehrt um das halbe Gewicht des Drahtes (höchstens 0,008 kg) gesetzt.

Sei X die Verlängerung durch das Gesammtgewicht P_0+p. Dann ist die beobachtete Verlängerung $x = X - X_0$.

Sei: (1) $X = \alpha P + \beta P^2 + \gamma P^3$,

also: (2) $X_0 = \alpha P_0 + \beta P_0^2 + \gamma P_0^3$.

Gl. (2) subtrahirt von (1) ergibt:

(3) $$x = (-\alpha P_0 - \beta P_0^2 - \gamma P_0^3) + \alpha P + \beta P^2 + \gamma P^3.$$

Die Resultate der Messungen wurden dargestellt unter der Form:

(4) $$\left\{\begin{aligned} x &= a(P - P_0) + b(P - P_0)^2 + c(P - P_0)^3 \\ &= (-aP_0 + bP_0^2 - cP_0^3) + (a - 2bP_0 + 3cP_0^2)P \\ &\quad + (b - 3cP_0)P^2 + cP^3. \end{aligned}\right.$$

Wenn wir die Coëfficienten von gleichen Potenzen der Variabelen P in den beiden Ausdrücken für x in (3) und (4) gleichsetzen, so erhalten wir:

$$\alpha = a - 2bP_0 + 3cP_0^2,$$
$$\beta = b - 3cP_0,$$
$$\gamma = c.$$

Die Gl. (1), welche das Verhältniss zwischen Dehnung und Belastung angibt, wenn man mit Nullbelastung anfängt, wird dann z. B. bei dem Stahldraht:

$$X = 34{,}672\,P + 0{,}6498\,P^2 - 0{,}0525\,P^3$$

und $$\left(\frac{dX}{dP}\right)_{P=0} = 34{,}672.$$

Der Elasticitätsmodul für eine unendlich kleine Belastung wird:

$$E = \frac{l}{q}\cdot\frac{dP}{dX},$$

wo l die Drahtlänge und q der Querschnitt ist. Also in diesem Falle:

$$E = \frac{22683}{0{,}03263}\cdot\frac{1}{34{,}672} = 20050.$$

Die Länge des ungespannten Drahtes l ergibt sich aus Gl. (2).

Die Gleichungen, welche das Verhältniss zwischen Verlängerung und Belastung angeben, wenn man mit Nullbelastung anfängt, sind folgende:

Stahl.

$$X = 34{,}672\,P + 0{,}6498\,P^2 - 0{,}0525\,P^3.$$

Messing.

$$X = 34{,}924\, P + 0{,}2386\, P^2 + 0{,}1487\, P^3.$$

Silber.

$$X = 38{,}907\, P + 0{,}4462\, P^2 - 0{,}0313\, P^3.$$

Kupfer.

$$X = 27{,}461\, P + 0{,}2883\, P^2 + 0{,}0538\, P^3.$$

Die Dichtigkeiten, die Querschnitte und die durch die obige Methode berechneten Moduln in kg-Gew./mm² sind in der folgenden Tabelle angegeben:

	d	q	E	E I.	E II.
		mm²			
Stahl	7,74	0,03263	20050	19430	19230
Messing	8,42	0,0627	10370	9820	9450
Silber	10,00	0,0687	8490	8300	8250
Kupfer	8,99	0,0641	12890	12620	12420 .

Um die Abhängigkeit des Elasticitätsmoduls von der Spannung noch deutlicher zu zeigen, füge ich zwei Columnen hinzu. Die vorletzte gibt den Modul, welchen man erhält, wenn man die von der grössten Mehrbelastung hervorgebrachte Dehnung in Rechnung zieht. Die letzte, wenn man nur die von den letzten 0,2 kg verursachte Zunahme der Dehnung betrachtet. Wie man sieht, ist der wahre Werth des Elasticitätsmoduls des Messingdrahtes beinahe 10 Proc. grösser als der in der letzten Columne angegebene.

Der Einfluss der Quercontraction.

Wenn ein Draht so verlängert wird, dass jede Längeneinheit um δ zunimmt, so wird der Querschnitt, wenn derselbe ursprünglich Q_0 betrug, gleich:

$$Q_0(1 - 2\mu\,\delta).$$

Der Werth von μ ändert sich angeblich bei den verschiedenen Körpern von 0 bis 0,5. Angenommen, μ habe bei Stahl den Werth 0,294, wie Kirchhoff angibt, so finden wir, dass in den Versuchen mit Stahldraht für die Belastung 1 kg, bei welcher $\delta = 35{,}8/22700 = 0{,}0016$ ist, der Querschnitt $= Q_0(1 - 0{,}0_3 94)$ ist.

Wenn wir den Elasticitätsmodul auf diesen verkleinerten

Querschnitt beziehen wollten, so würden die Coëfficienten unserer Gleichung eine merkliche Aenderung erfahren. Doch pflegt man dies nicht zu thun, sondern auf den Zustand des unbelasteten Drahtes zu beziehen.

Ausserdem ist ja der Zahlenwerth von μ nicht sicher bekannt, ja man weiss nicht einmal, ob μ für einen Körper constant ist.

Dickere Drähte.

Um sicher zu sein, dass die von mir beschriebenen Phänomene nicht auf dünne Drähte beschränkt sind, wurden sorgfältige Messungen mit dickeren Drähten unternommen, bei denen in einigen Fällen Belastungen bis zu 18 kg angewendet wurden. Ohne Ausnahme wurden ähnliche Resultate erzielt. Die Gründe jedoch, weshalb ich die Anwendung von dünnen Drähten vorzog, sind erstens, weil bei diesen die thermischen Effecte schneller verschwinden, zweitens, weil die Be- und Entlastung schneller ausgeführt werden kann, und hierbei die Nachwirkung vollständiger beseitigt wird.

Frühere Beobachter.

Da diese Arbeit Resultate ergeben hat, welche von denen früherer Autoren abweichen, so ist es wünschenswerth, nach einer Erklärung für den Widerspruch zu suchen. Es ist offenbar, dass das Vorhandensein von Krümmungen und Knicken in dem Draht x/p einen zu grossen Werth geben würde, der bei dem Geradwerden des Drahtes allmählich abnimmt. Auf diesen Umstand ist offenbar Stradling's Bemerkung[1]) zurückzuführen, aus welcher ein Anwachsen des Elasticitätsmoduls mit steigender Belastung hervorgehen würde, und wahrscheinlich auch die Thatsache, dass Wertheim bei angelassenem Platin[2]) den Modul mit der Belastung beständig zunehmend fand.

Ferner kann das fast allgemeine Resultat der bisherigen Beobachter, dass x/p nahe eine Constante ist, auf ähnliche Weise erklärt werden. Die Verminderung des Elasticitäts-

---

1) Stradling, Wied. Ann. **41.** p. 332. 1890.
2) Wertheim, Pogg. Ann. Ergbd. **2.** p. 46. 1848.



moduls würde für sich x/p grösser machen, während das allmähliche Geradwerden des Drahtes den Modul scheinbar verkleinern würde. Das Zusammenwirken dieser beiden Einflüsse würde also den Erfolg haben können, dass x/p innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler einen constanten Werth aufweist.

Besprechung der Resultate.

Was auch das Wesen der Elasticitätskraft sein mag, ob sie eine ursprüngliche Eigenschaft der Materie ist, oder eine abgeleitete Eigenschaft, welche etwa auf eine Rotation der Atome zurückzuführen ist, so ist die Thatsache durch Wertheim[1]) festgestellt worden, dass zwischen der Elasticität und der Dichtigkeit eines Körpers eine nahe Beziehung besteht.

Folgerung I seiner Arbeit behauptet: „Der Elasticitätscoëfficient ist nicht constant für ein und dasselbe Metall; alle Umstände, welche die Dichtigkeit erhöhen, machen ihn grösser, und so umgekehrt.“ Diese Worte gestatten eine Consequenz, welche Wertheim selbst übersehen zu haben scheint, denn Folgerung VII zeigt, dass er eine Aenderung des Elasticitätsmoduls erwartete, erst nachdem die Dichtigkeit des Körpers sich permanent geändert hatte. Wertheim bewies, dass die Dichtigkeit eines Drahtes vor einem Versuche sich nur unbedeutend von seiner Dichtigkeit nach dem Zerreissen unterscheidet. Er schliesst daher, dass in ein und demselben Drahte, sogar wenn er in verschiedenen Gleichgewichtszuständen ist, der Elasticitätsmodul sich nur sehr wenig ändern kann. Indessen ist es doch wahrscheinlich, dass, obschon wegen der Quercontraction die Aenderung der Dichtigkeit gering ist, der mittlere Molecularabstand in der Richtung, in welcher die Spannung wirkt, bedeutender zunimmt. Und es ist wahrscheinlich, dass man die Aenderung des Elasticitätsmoduls weniger der Aenderung der Dichtigkeit des als ein Ganzes betrachteten Körpers zuschreiben sollte, als dieser Aenderung des Molecularabstandes in der Spannungsrichtung. Nach Wertheim's eigener Annahme z. B. wäre in ein und demselben Metall:

$$\text{Elasticitätsmodul} \times a^7 = \text{const.},$$

wo a der mittlere Molecularabstand ist.

1) Wertheim, l. c. p. 69.

Hieraus würde eine Zunahme von a eine verhältnissmässig siebenmal grössere Aenderung des Elasticitätsmoduls veranlassen, welche also bei der Dehnung eines Drahtes recht merklich werden kann. Nach meinen Messungen müsste allerdings eine viel höhere Potenz als die siebente angenommen werden.

Wenn es allgemein wahr ist, dass, bei der Zunahme des mittleren Molecularabstandes, der Elasticitätsmodul nach einem bestimmten Gesetz abnimmt, so sollte sich ergeben, dass in denjenigen Metallen, bei welchen die thermischen Ausdehnungscoëfficienten die grössten sind, die Abnahme des Elasticitätsmoduls mit der Temperatur am schnellsten stattfindet. Dass dies thatsächlich der Fall ist, ist schon von Miller[1]) und Katzenelsohn[2]) erwähnt worden. Eine weitere Consequenz würde sein, dass, weil bei höheren Temperaturen der Wärmeausdehnungscoëfficient grösser wird, die Geschwindigkeit der Abnahme des Moduls hier grösser sein sollte, als bei niederen Temperaturen. Dass dies auch der Fall ist, beweisen die Messungen von F. Kohlrausch und Loomis[3]), und Pisati.[4]) Ferner würde, wenn ein Körper wie Kautschuk einen negativen thermischen Ausdehnungscoëfficient hat, daraus folgen, dass bei Zunahme der Temperatur der Elasticitätsmodul auch zunehmen sollte. Eine eben solche Zunahme des Moduls des Kautschuks hat Miller[5]) beobachtet. Diese Thatsachen und die Resultate meiner Versuche rechtfertigen den Schluss, dass in jedem Falle der Elasticitätsmodul eines Körpers eine Function des Molecularabstandes ist, und dass jede Ursache, sei sie Wärme oder mechanische Kraft, welche diesen Molecularabstand vergrössert, eine Verkleinerung des Elasticitätsmoduls zur Folge hat.

Diese Beziehung, hier zum erstenmal allgemein ausgesprochen, hat meines Wissens keine Ausnahme, welche sich nicht durch Beobachtungsfehler erklären lässt.

Es ist von Interesse, zu bemerken, dass in vielen Fällen die Wahrscheinlichkeitsrechnung im Stande ist, aus den von

1) Miller, Beibl. **11.** p 211. 1887.
2) Katzenelsohn, Beibl. **12.** p. 307. 1888.
3) F. Kohlrausch u. Loomis, Pogg. Ann. **141.** p. 498. 1870.
4) Pisati, Beibl. **1.** p. 305. 1877.
5) Miller, l. c.

Wertheim gemachten Messungen ähnliche Resultate wie die meinigen abzuleiten. Die folgenden Werthe des Elasticitätsmoduls bei reinem Gold (Wertheim, l. c. p. 30) und reinem Silber (p. 45) zeigen ohne weiteres eine deutliche Abnahme bei steigender Belastung.

P	Gold	Silber	P	Gold	Silber
3 kg	7030	—	7 kg	5340	6476
4 „	6391	—	8 „	5291	7555
5 „	5021	7701	9 „	4972	7213
6 „	5492	7578	10 „	5140	7123

In anderen Fällen, z. B. in den Messungen mit Kupfer (p. 35) und Silber (p. 31), wo nebeneinander stehende Werthe oft um 10 Proc. verschieden sind, müsste die Wahrscheinlichkeitsrechnung angewendet werden.

In den schon vorhin erwähnten Messungen mit angelassenem Platin kann die umgekehrte Tendenz wahrscheinlich durch eine Krümmung des Drahtes erklärt werden.

Ob in der Biegungsmethode eine Abhängigkeit zwischen dem Elasticitätsmodul und der Belastung wahrgenommen werden kann, habe ich nicht untersucht. Weil aber die Compression über der mittleren Schicht der Ausdehnung unter derselben gleich ist, und folglich keine, oder höchstens eine sehr geringe Dichtigkeitsänderung stattfindet, ist es wahrscheinlich, dass in diesem Falle keine Aenderung des Elasticitätsmoduls beobachtet werden kann.

Einige Beziehungen der von mir gefundenen Ergänzung des Dehnungsgesetzes zu sonstigen Gesetzen und andere im Verlaufe meiner Versuche beobachtete Phänomene werde ich bei einer anderen Gelegenheit besprechen.

Folgerungen.

I. Das gewöhnlich angenommene Verlängerungsgesetz $x = aP$, wonach die Dehnung eines Drahtes x der Belastung P proportional sein soll, ist nur eine Annäherung.

II. Das Verhältniss zwischen Dehnung und Belastung lässt sich durch eine Gleichung folgender Form ausdrücken:

$$X = \alpha P + \beta P^2 + \gamma P^3.$$

III. Der Elasticitätsmodul des nicht deformirten Körpers berechnet sich mit Hülfe der Gleichung:

$$\left(\frac{dX}{dP}\right)_{P=0} = \alpha.$$

IV. Die auf diese Weise berechneten wahren Elasticitätsmoduln können bis 10 Proc. grösser sein, als die auf gewöhnlichem Wege ermittelten. Es wird daher nothwendig sein, physikalische Constanten, die von dem Elasticitätsmodul abhängen, neu zu berechnen.

Physikal. Inst. der Univ. Strassburg, den 11. Juli 1891.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1891. ANNALEN № 12.
DER
PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XLIV.

I. *Ueber die Löslichkeit einiger Gläser in kaltem Wasser*[1]; *von F. Kohlrausch.*

1. Aufgaben.

Die Löslichkeit des Glases kann vom Standpunkt der Gläser oder der in solchen aufbewahrten Flüssigkeiten betrachtet werden. Einzelne im Laufe der Zeit zu beantwortende Fragen scheinen die folgenden zu sein:

1) Nach dem Einfluss der Zusammensetzung des Glases[2].

2) Nach dem etwaigen Einfluss der Zubereitung, der Temperatur und Dauer des Zusammenschmelzens, der Kühlung, vielleicht auch des Alters des Glases.

3) Wie verhalten sich geblasene und geschliffene oder geätzte Flächen zu einander?[3]

4) Nach der Löslichkeit in verschiedenen Flüssigkeiten[4] ausser Wasser natürlich besonders in sauren und alkalischen Lösungen.

---

1) Dem Strassburger Naturwiss.-medic. Verein mitgetheilt in der Sitzung vom 26. Juni. Die weitere Veröffentlichung wurde durch das Abwarten einiger Glasanalysen verzögert.

2) Analysirte Gläser in heissem Wasser sind untersucht worden von Mylius „über die Störungen der Libellen", Zeitschr. f. Instr. **8.** p. 266. 1888; von Schott „über das Eindringen von Wasser in die Glasoberfläche" ib. **9.** p. 86. 1889; von Mylius u. Förster „über die Löslichkeit der Kali- und Natrongläser in Wasser" ib. **9.** p. 117. 1889. [auch: Dieselben ib. **11.** p. 311. 1891. Anm. bei der Correctur.]

3) Vgl. einen Versuch von Mylius ib. **9.** p. 57. 1889.

4) Stas äussert sich in den „chemischen Proportionen" Uebers. von Aronstein p. 226, 1867 über verschiedene Gläser in Säuren. In Gmelin-Kraut, Anorg. Chem. **2.** 1. p. 914 ff. sind mehrere Beobachtungen, insbesondere von Emmerling, zusammengestellt.

5) Welche Theile gehen in Lösung?[1])

6) Warum erfolgt die Lösung so langsam? Man wird hier schwerlösliche Theile und leicht lösliche, welche aus dem Glase nur langsam heraus diffundiren, unterscheiden müssen.

7) Stellt die in der Lösung gefundene Menge den ganzen Angriff auf das Glas dar oder gehen z. B. auch Theile nur zeitweilig in Lösung, um sich wieder auszuscheiden?

8) Bis zu welcher Tiefe dringt die Wirkung?[2])

9) Wie ändert sich die Löslichkeit mit der Dauer der Berührung?[3])

10) Wie weit ist es möglich, die Löslichkeit gegebener Glasgeräthe zu verringern?[4])

11) Insbesondere, können Gläser in solcher Weise ausgelaugt werden, dass die Lösung aufhört?

12) Ist es hierbei von Bedeutung, dass die Flüssigkeit oft erneuert wird? (vgl. Nr. 6.)

13) Welchen Einfluss äussert die Temperatur?[3])

14) Wie ändert sich durch die Lösung die Gestalt, Benetzbarkeit des Glases, Beweglichkeit der Flüssigkeit (z. B. in Libellen)?[5])

15) Wie hängt die hygroskopische Beschaffenheit des Glases mit seiner Löslichkeit zusammen?[6])

16) Gibt es einfache Proben auf die Güte eines Glases?[7])

---

1) Für kaltes Wasser kenne ich keine Analyse. Für heisses Wasser haben Mylius und Förster Analysen mitgetheilt, besonders auch für Gläser, welche ausser Calcium nur Kalium oder Natrium enthielten (l. c. 1888, p. 278 u. 1889, p. 119). Warburg und Ihmori theilen eine von Mylius ausgeführte Analyse mit und citiren noch Pelouze und Emmerling. Wied. Ann. **27.** p. 491. 1886.

2) Vgl. Schott, l. c.

3) Ueber heisses Wasser vgl. Emmerling l. c. p. 115. Ueber Wasser in zwei Glasgefässen mit Platinelectroden E. Pfeiffer, Wied. Ann. **31.** p. 831. 1887; **37.** p. 539. 1889. [auch: Ders. ib. **44.** p. 239. 1891; Mylius u. Förster, Zeitschr. f. Instr. **11.** p. 317. 1891. Anm. bei der Correctur.]

4) Z. B. durch Waschen oder auch durch Electrolyse erhitzten Glases nach Warburg. Vgl. auch Mylius, l. c. **9.** p. 56. 1889 über die Farbreactionen einiger mit Wasser behandelter Gläser.

5) Mylius (l. c.) untersucht die Ausscheidungen in Libellen.

6) Messende Versuche über Hygroskopie s. bei Warburg und Ihmori, Wied. Ann. **27.** p. 481. 1886.

7) Z. B. Splitgerber's Chlorcalciumprobe, Pogg. Ann. **82.** p. 453.

Anfänge zur Beantwortung solcher Fragen liegen vor, wie die citirten und gewiss noch manche andere Arbeiten zeigen. Alles zu erledigen wird natürlich bei der grossen Mannichfaltigkeit der Gläser und bei der Umständlichkeit der meisten Untersuchungen nur langsam gelingen.

Vorläufig wird die Beschäftigung mit der Löslichkeit des Glases sich nur schwer zu einer eigentlich wissenschaftlichen Arbeit hinaufschwingen können[1]), wobei aber keineswegs geleugnet werden soll, dass das Eindringen von Flüssigkeit in einen der festesten, homogensten Körper und die Diffusion von dessen Bestandtheilen auch ein grosses wissenschaftliches Interesse darbietet.

2. Allgemeines.

Ich kam zu den Beobachtungen schon vor zwei Jahren durch eine Arbeit über andere schwer lösliche Körper, bei welcher das Verhalten der Gläser bekannt sein musste. Die letzteren zeigten manches mir neue. Hierdurch und durch das vielseitige Interesse, welches dem Gegenstand in neuerer Zeit wieder entgegengebracht wird, wurde ich veranlasst, die Untersuchung weiter auszudehnen, als beabsichtigt worden war.

Die Arbeit beschränkt sich auf *die Löslichkeit in Wasser und grösstentheils in kaltem Wasser.*

Ein Theil der Beobachtungen ist nur gelegentlich und an zufällig gegebenem Material entstanden. Später wurde einheitlicher vorgegangen. Mit den jetzigen Erfahrungen würde ich auch hier manches anders machen. Zu einem Abschluss sind die Untersuchungen natürlich nicht gelangt, aber sie geben doch über manche Fragen eine neue oder weitere Orientirung.

Wenn man nicht aus den früheren Arbeiten bereits wüsste, dass die Glaslösung ein zusammengesetzter Vorgang

---

1851; Mylius' Eosinprobe, Zeitschr. f. Instr. **9.** p. 50. 1889; R. Weber's Salzsäureprobe Wied. Ann. **6.** p. 431. 1879.

1) Da meine Arbeiten fast ausnahmslos in diesen Annalen veröffentlicht sind, so habe ich die Bereitwilligkeit der Redaction, auch diese aufzunehmen, gern benutzt, obwohl ich weiss, dass man aus obigem Grunde auch der Ansicht sein kann, dieselbe eigne sich nicht für diese Zeitschrift.

ist, so würde gerade der Vergleich mit der Löslichkeit anderer, einfacher Körper, wie etwa Gyps, Kalkspath, Flussspath, Schwerspath, Chlorsilber, dies sofort erkennen lassen. Denn letztere Körper geben in kurzer Zeit eine Lösung, die sich bei constanter Temperatur nicht wesentlich mehr ändert und die bei einem neuen Aufguss von Wasser sich ebenso wieder herstellt. Bei dem Glase fehlt jede derartige Constanz. Eine bestimmte Grenze der Löslichkeit ist überhaupt nicht anzugeben. Wochen- und monatelanges Behandeln mit demselben Wasser vermehrt die gelöste Menge fortwährend, wenn auch verzögert. Es geht eben nicht die Substanz als ganzes in Lösung.

Reichliches brauchbares Material fand ich einmal durch die bereitwillige Ueberlassung von Hüttengläsern seitens der physikalisch-technischen Reichsanstalt, Glasröhren, die dort mittelst Eosin, theilweise auch in heissem Wasser durch Analyse, untersucht worden waren, deren Zusammensetzung grossentheils bekannt war, anderntheils freundlicher Weise für mich noch bestimmt wurde. Weiter in einer durch Hrn. Prof. Abbe veranlassten Sendung einer stattlichen Sammlung von Gläsern aus der Jenaer Glaswerkstätte von Dr. Schott u. Gen., grösstentheils optischer Bestimmung und sämmtlich analysirt. Auch einige Flaschengläser, an welchen ich viele Beobachtungen angestellt hatte, sind auf meine Bitte in Jena oder in der physikalischen Reichsanstalt analysirt worden.

Im Ganzen wird die Löslichkeit der für chemische Zwecke bestimmten Hüttengläser praktisch das grössere Interesse finden. Doch erscheint auch für optische Gläser die Löslichkeit, mit welcher jedenfalls die beträchtliche hygroskopische Beschaffenheit nahe zusammenhängt, nicht ohne Bedeutung. Es gibt ja optische Gläser, welche nach mehrwöchentlichem Liegen ohne frische Reinigung regelmässig unbrauchbar erscheinen[1]), ja es ist bekannt und auch mir vorgekommen, dass solche Gläser nach mehrmonatlichem Liegen im Schranke Flüssigkeitströpfchen auf der Oberfläche zeigen.

1) Am besten hilft hier oder auch bei Gläsern, die electrisch nicht isoliren, meist das Abwaschen mit reinem Wasser, wie ich erst jetzt gelernt habe, wie aber schon Warburg und Ihmori bemerken.

Ueber die Lösung von Glas in heissem Wasser liegen von Seiten der Chemie auch messende Versuche vor. Solche bei niederer Temperatur sind mir nicht bekannt. Die Herren Mylius und Förster (l. c.) sagen: „Zur Prüfung der Wirkung des kalten Wassers ist man auf qualitative Reactionen hingewiesen, von welchen sich die Prüfung mit Eosin als besonders zweckmässig erwiesen hat.“[1])

Meine Beobachtungen beziehen sich, ausser einigen in § 5 und 6 erwähnten Versuchen auf Zimmertemperatur (16—20°). Es ist klar, dass das Verhalten des Glases gerade da auch ein besonderes Interesse bietet. Es gibt Messcylinder, die Wasser schon in 1 Minute erheblich verunreinigen!

Als einfachstes und verhältnissmässig genaues Messungsmittel für die Löslichkeit schwer löslicher Körper bietet sich das electrische Leitvermögen der Lösung, eine Grösse, die in ähnlicher Weise eine Gesammtwirkung darstellt, wie die gelöste Gesammtmasse; die auch ein ebenso charakteristisches Resultat liefert wie die letztere, solange man nicht die gelöste Menge chemisch analysirt. Dieses aber dürfte bei den oft sehr kleinen gelösten Mengen, deren Analyse wegen der Anwesenheit der Kieselsäure besonders umständlich ist, unter Mitwirkung der Verunreinigungen durch das Umgiessen, Filtriren, Eindampfen, selten genau zu machen sein. Die Untersuchung des electrischen Leitvermögens aber verlangt höchstens das Umgiessen der Lösung in das zur Widerstandsbestimmung dienende Gefäss. Filtriren u. s. w. fällt weg; Trübungen sind ohne einen hier in Betracht kommenden Einfluss auf die Leitfähigkeit. Ja man kann die Auflösung gleich in einem Widerstandsgefäss vornehmen und hat den Vortheil, den Vorgang ohne Mühe zeitlich zu verfolgen, was auf anderem Wege überhaupt kaum möglich erscheint.

Die einfache Verwendbarkeit des electrischen Leitvermögens zur Ermittelung des Gehaltes einer Lösung haben

1) Nach mündlicher Mittheilung sind die Genannten damit beschäftigt, das Verfahren zu einem quantitativen auszubilden. Eine neue Mittheilung in den Ber. d. deutsch. chem. Ges. p. 1482. 1891 enthält die Einleitung hierzu, [der neueste, vorhin citirte Aufsatz die Anwendung dieser alkalimetrischen Methode auf Glasgefässe; Anm. b. d. Correctur].

wir schon vor 15 Jahren betont.[1]) E. Pfeiffer hat in seiner Arbeit „über die Leitungsfähigkeit reinen Wassers und über seine Temperaturcoëfficienten insbesondere"[2]), das allmähliche Wachsthum des Leitvermögens in Glasgefässen mit Platinelectroden beobachtet und dabei erörtert, wie dasselbe mit der Glaslösung im Zusammenhange stehen mag. Die Anwendung des Verfahrens zur Untersuchung von Glassorten hat er in Aussicht gestellt. Die Arbeit aber ist bis jetzt nicht erschienen.

Mit Erfolg hat Reichert das electrische Leitvermögen für die quantitative Analyse von Lösungen verwerthet.[3])

Schon vor 30 Jahren hat bekanntlich Quincke[4]) bemerkt, dass Wasser in einer gläsernen Capillarröhre ein vergrössertes Leitvermögen annahm unter Umständen in einem Tage auf den 20 fachen Betrag. Meines Wissens ist dies die erste Grössenangabe über Glaslösung in kaltem Wasser.

3. Das Leitvermögen k.

Dasselbe soll immer für 18° der Lösung, auf Quecksilber bezogen, aber mit 10^{10} multiplicirt angegeben werden.

Von k auf die gelöste Menge zurückzuschliessen, ist natürlich nur angenähert möglich. Bei den gewöhnlichen Gläsern lässt sich vermuthen und wird durch einige Versuche bestätigt, dass k mit 0,3 bis vielleicht 0,8 multiplicirt, die gelöste Menge in mg/liter angeben wird (§ 15). Bei aussergewöhnlichen Gläsern können viel grössere Factoren eintreten.

Ferner treten zwei Unsicherheiten auf. Erstens weiss man, dass in nicht neutralen Lösungen, um welche es sich hier fast immer handeln wird, im allerverdünntesten Zustande das Leitvermögen nicht dem Gehalte proportional, sondern mit letzterem beschleunigt wächst. Zweitens ist es schwer, die Kohlensäure der Atmosphäre ganz auszuschliessen und diese drückt das Leitvermögen alkalischer Lösungen herab — abgesehen von der Frage, ob und wie weit sie etwa die Lös-

1) Kohlrausch u. Grotrian, Pogg. Ann. **154.** p. 2. 1875.

2) E. Pfeiffer, Wied. Ann. **31.** p. 831. 1887 [vgl. auch **44.** p. 239. 1891].

3) Reichert, Zeitschr. f. analyt. Chem. **28.** p. 1. 1891.

4) Quincke, Pogg. Ann. **113.** p. 519. 1861.



lichkeit des Glases selbst beeinflusst. Es ist selbstverständlich, dass die schwachen Lösungen hierdurch relativ am stärksten beeinflusst sein können.

Ermittelt wurde *k* fast immer in demselben kleinen 20 ccm haltenden Gefäss[1]), dessen oft controlirte Quecksilber-Widerstandscapacität $0{,}0_4 138$ S.-E. betrug. In § 13 kommen ähnliche, etwas grössere Gefässe mit eingeschlossenen Thermometern zur Anwendung.

4. Das gebrauchte Wasser.

Dasselbe war meistens älteres, in einem lose bedeckten grossen Ballon aufbewahrtes[2]) destillirtes Wasser. Das Leitvermögen derselben Sorte hielt sich hierin lange constant. Es betrug 1 bis 2, und dieser ursprüngliche Betrag ist von den mitgetheilten *k* überall bereits abgerechnet worden.

Es mag hierbei bemerkt werden, dass man mit eingeriebenen Stöpseln vorsichtig sein muss, wenn man Wasser in Glasflaschen gut aufbewahren will. Denn reibendes Einsetzen des Stöpsels löst merkliche Mengen feinen Glaspulvers ab. Gegen die Verunreinigungen des Flaschenausgusses durch „Staub" schützt man sich nur sicher durch Abspülen des Halses vor dem Oeffnen. Die ersten Tropfen soll man ausserdem immer weglaufen lassen.

---

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6.** Taf. I. Fig. 3. 1879.

2) Ich bemerke dies, weil ein Gehalt an Kohlensäure sowohl die Löslichkeit des Glases als auch das Reagens auf dieselbe, die Leitfähigkeit beeinflussen kann (vgl. v. S.). Das Wasser hatte also nur den kleinen Kohlensäuregehalt, welcher der Atmosphäre entspricht. Wasser, welches frisch vom Destillirapparat des Laboratoriums kam, hatte meistens ein ziemlich grosses Leitvermögen, gelegentlich bis zu 7. Es zeigte dann bei dem Stehen die bekannte Depression mit der Zeit sehr stark, indem es z. B. während der Ferien 1889 von 4 bis auf 1,5 sank. Ich argwöhnte schliesslich Kohlensäure und wurde darin bestärkt dadurch, dass das Wasser Lakmus deutlich röthete. Solches Wasser liess sich dann einfach mittelst eines durchgeleiteten Luftstromes bedeutend verbessern, sank z. B binnen einer halben Stunde von 7 auf 1,7. Durch Vorlage von Aetzkali in den Luftstrom wurde einmal sogar 0,95 erzielt. Pfeiffer hat schon gefunden, dass Behandeln des Wassers mit Luft günstig wirken kann, schreibt die Ursache des Leitvermögens aber nicht der Kohlensäure zu.

5. Wasser in Glasgefässen.

Die Glassorten der Flaschen wurden später auch gepulvert untersucht und Lösungen eingedampft. *M* bedeutet die von 1 qdm der Flasche gelöste Glasmenge unter der Annahme, dass die aus den obigen Versuchen abgeleileten Grössen c/k (Tab. V. p. 613) auch hier gelten.

Glas Nr. 1 aus Thüringen von mittlerer Güte. Ich beginne mit den von mir meistens gebrauchten, vor 6 Monaten aus Stützerbach bezogenen Glasstöpselflaschen von etwa 220 ccm Inhalt und 250 qcm Fläche. Die Analyse, welche ich der Jenaer Glaswerkstätte verdanke, siehe § 10. Sechs ungebrauchte Exemplare wurden durch Schütteln mit Wasser und Fliesspapier gereinigt, kurze Zeit mit Wasser gespült und dann mit Wasser bei Zimmertemperatur hingestellt und öfters geschüttelt[1]). Der Gang des in dem Wasser entstehenden Leitvermögens war für alle Flaschen ungefähr derselbe, sodass es genügt, Mittelwerthe zu geben.

Die obere Reihe bezieht sich auf drei Flaschen, die ganz mit Wasser gefüllt wurden, welches aber durch die Entnahme von Proben, die man nicht zurückgoss, schliesslich auf etwa die Hälfte vermindert worden war; die untere Reihe gilt für 100 ccm mit 120 qcm Berührungsfläche.

Das Leitvermögen des Wassers = 1 bis 2 ist abgezogen.

	Dauer =	2	5	10	20	40	80	160 Tage
1. Gruppe	k =	1,7	3,2	4,3	5,4	8	13	
2. „	k =		1,6	2,7	5,0	(7)	12	22
	M =		0,09	0,15	0,27	0,38	0,65	1,19 mg/qdm

Wie man erwarten konnte, wächst die gelöste Menge anfangs rascher als später, doch ist der Unterschied bei weitem nicht so gross, wie ich erwartet hätte, und es genügt selbst die Zeit von einem Vierteljahr nicht, um einen unveränderlichen Zustand herbeizuführen.

Hierauf wurden die Flaschen je mit 150 cm³ Wasser längere Zeit auf 80° erwärmt. Man fand hinterher dieses Wasser, auf 18° abgekühlt:

Erwärmungszeit	7 St.	noch 12 St. mit demselben Wasser	oder 12 St. mit neuem Wasser
k =	69	100	35
M =	3,7	5,4	1,9 mg/qdm

---

1) Die zweite Gruppe von Flaschen stand von 20 bis 80 Tagen ruhig.

Verschiedene Flaschen anderer Herkunft verhielten sich ähnlich, sodass diese Werthe von dem mittleren Verhalten gebräuchlicher Glaswaaren ein ungefähres Bild geben mögen.

Gute Flaschen: Glas Nr. 2, 3, 4, unbekannter Herkunft. (Analyse von Nr. 4 s. § 10.) Nr. 2 und 3 mit je 100 g, Nr. 4 mit je 150 g Wasser; Berührungsfläche 110 bezw. 150 qcm. Die Zunahme des Leitvermögens betrug:

	in 25	50	75	87 Tagen
Glas Nr. 2	$k = 0{,}9$	2,0	3,7	4,5
„ „ 3	0,7	0,8	1,5	1,8
„ „ 4a	0,36		0,71	
„ „ 4b	0,36		0,56	
„ „ 4c k	$k = 0{,}24$		0,47	
„ „ 4c M	$M = 0{,}04$		0,08 mg/qdm	

Das untere Resultat, wonach 1 qdm Glas in 75 Tagen nur 0,08 mg, d. i. für 1 Tag 0,001 mg abgab, beweist, *dass man so gut wie unlösliche Gläser herstellen kann.*

Diese Flaschen waren sämmtlich alt. Von ihrer Vorgeschichte kann ich leider nur anführen, dass sie längere Zeit mit Wasser gestanden hatten. Nr. 4b war von mir bereits früher 7 Stunden lang mit Wasser von 80° behandelt worden. Die anderen hatten wahrscheinlich noch kein heisses Wasser enthalten, möglicherweise aber Säuren.

Nr. 2 und 3 wurden nach der obigen Auswässerung mit demselben Wasser gewärmt. Dieses erhielt in:

Flasche Nr. 2	nach 7 Stunden 80°	$k = 49$,	noch 12 St.	$k = 93$
„ „ 3	„ „ „	2,7	„ „	5,2.

Nr. 2 war also dem warmen Wasser gegenüber nicht viel widerstandsfähiger als die Mittelsorte Nr. 1 (v. S.). Nr. 3 dagegen löst auch im warmen Wasser sehr wenig.

Noch besser zeigte sich Flasche Nr. 4c, welche gab:

	Stunden	bei	k	M (mg/qdm)
	9	60°	$k = 0{,}12$	$M = 0{,}02$
noch	8	„ 90	3,3	0,54
Frisch gefüllt,	8	„ 96	2,7	0,43
„ „	13	„ 98	9,7	1,5
„ „	8	„ 94	2,4	0,38
„ „	11	„ 60	0,18	0,03

Also bei 60° löste das Wasser kaum erkennbare Spuren und auch in der Nähe des Siedepunktes in $^1/_2$ Tag nur etwa 1 mg/qdm, eine Zahl, die allerdings etwa 2000 mal grösser ist als diejenige für kaltes Wasser.

Von besonderer Bedeutung war mir die Beschaffenheit meiner zur Widerstandsbestimmung dienenden kleinen *Glasgefässe mit Platinelectroden.* Dieselben zeigten sich gut geeignet: 40 bis 100 cm³ Wasser, welche sie bei etwa 60 bis 120 cm² Berührungsfläche fassten, änderten ihr Leitvermögen für 1 Tag durchschnittlich um $+0{,}05 \,.\, 10^{-10}$.[1])

Die letztgenannten Gefässe stammten theilweise von G. Heym in Stützerbach, theilweise waren sie von den Glaswerkstätten F. Müller in Bonn und Meschenmoser in Strassburg aus Schilling'schem Glase hergestellt worden. Die letzteren waren noch nicht lange in Gebrauch.

Schlechte Flaschen unbekannter Herkunft, Nr. 5 (Analyse in § 10). Als Beispiele können die folgenden dienen, die ich dem Vorrathe des physikalischen Instituts entnahm und, nachdem sie sich als unbrauchbar gezeigt hatten, um ihrer selbst willen längere Zeit untersuchte. Das Aussehen der Flaschen war ein gutes, das Glas krystallhell.

Eine Anzahl Fläschchen von 60 ccm und etwa 100 qcm, von mir *bereits ein Jahr lang gewässert*, wurde wie die vorigen behandelt. Das Wasser zeigte im Mittel:

	nach	1	4	10	72	120 Tagen
Glas Nr. 5	$k =$	16	25	54	110	160
	$M =$	0,48	0,75	1,6	3,3	4,8 mg/qdm

(Von 10 bis 72 Tagen standen die Fläschchen ruhig.)

Dann, mit frischem Wasser auf 80° gewärmt, erhielt man nach 8 Stunden $k = 830$, also $M = 25$, nach weiteren 12 Stunden $k = 1280$, also $M = 38$ mg/qdm.

In einer 2 Liter-Flasche, vermuthlich aus demselben Glase, erhielten 170 cm³ Wasser mit 150 cm² Glasfläche:

nach	4	10	72	120	150 Tagen
$k =$	8	20	42	67	93

in einer ebensolchen sogar in 10 Tagen $k = 45$.

Erwärmung von 300 cm³ Wasser hierin auf 80° bewirkte in 8 Stunden $k = 285$, in weiteren 12 Stunden 490.

1) Man muss aber vorsichtig sein! Ein kleiner Glasbehälter mit Platinelectroden, der seit 10 Jahren mit öfters erneuertem Wasser gefüllt steht, ertheilt dem letzteren mit der Zeit noch immer ein Leitvermögen von über 100, während ein Zwillingsbruder von Anfang an brauchbar war. Dergleichen mag, wie auch Pfeiffer meint, an den platinirten Electroden liegen.

Die arglose Verwendung derartiger Gefässe kann zu groben Fehlern führen. $k.10^{10} = 1280$ bedeutet eine Lösung von 500 mg im Liter.

Alle diese Lösungen reagirten stark alkalisch.

Sichtbar angegriffen erschienen die Flaschen hinterher nur aussen an der Berührungslinie des heissen Wasserbades mit der Atmosphäre, wo eine Trübung durch Corrosion eingetreten war. Siehe über diese Glassorten auch § 6, 7, 8, 13.

6. Verbesserung von Flaschen durch Behandlung mit heissem Wasser.

In § 5 sind die Leitvermögen für einige Flaschen angegeben, wenn man Wasser in ihnen erwärmte. Die Flaschen aus dem mittelguten Glase Nr. 1 hatten sich hierdurch in folgender Weise verbessert:

Von sieben Flaschen dieses Glases waren a) drei nur kalt $^1/_4$ Jahr lang mit Wasser behandelt worden, b) zwei ausserdem 19 Stunden lang mit demselben Wasser auf 80° gehalten, c) zwei endlich ebenso, aber unter einmaliger Erneuerung des Wassers. Eine Füllung von 150 ccm Wasser erhielt nachher in je 75 Tagen ein Leitvermögen bezw. =
a) 5,0; M=0,32 b) 2,6; M=0,17 c) 1,7; M=0,11 mg/qdm.

Die mit demselben Wasser heiss behandelten Flaschen waren also auf die doppelte Güte gebracht worden, die mit erneuertem Wasser behandelten auf die dreifache Güte von den nur kalt behandelten. Im ursprünglichen Zustande (p. 584) waren die Leitvermögen 5, 2,6 und 1,7 bereits in 20, 10 und 5 Tagen entstanden.

Die mittlere Glassorte verbessert sich also durch die Wasserbehandlung zu einer recht guten.

Anders ist es mit der schlechten, wie § 7 zeigt.

Die Eosinprobe ergab bei Mylius ähnliches. Dass auch Andere, wie z. B. Warburg und Ihmori die verbessernde Wirkung heissen Wassers auf Glasoberflächen betont haben, ist bekannt.

7. Verbesserung von Flaschen durch Behandeln mit Säure.

Schon Fraunhofer soll diese Verbesserung vorgeschlagen haben.

Flaschenglas Nr. 1. Ich liess zwei neue Flaschen der genannten Thüringer Mittelsorte 45 Tage lang, die eine mit 50 Proc. Schwefelsäure, die andere mit 25 Proc. Salpetersäure gefüllt stehen und füllte dieselben dann nach kurzem Auswässern mit Wasser. Das Leitvermögen des letzteren, nahe übereinstimmend für beide Flaschen, betrug:

nach 2	5	10	20	40 Tagen
k = 0,3	0,5	0,9	1,5	2,2
M = 0,017	0,028	0,050	0,08	0,12 mg/qdm

Das lange Stehen mit Säure hat also die Flaschen allerdings erheblich verbessert, jedoch nicht einmal so stark, wie die Behandlung mit heissem Wasser (vgl. v. S.). Warburg und Ihmori bemerken dasselbe bezüglich der „Wasserhaut" auf Glasflächen.

Hinterher wurden 150 ccm Wasser in den Flaschen auf 80° gewärmt und gaben nach 7 Stunden $k_{18} = 56$, nach weiteren 12 Stunden 89, wenn dasselbe, bezw. 22, wenn neues Wasser genommen wurde. Die Behandlung mit Säure hat also diese Flaschen für heisses Wasser kaum verbessert.

Hiernach, gerade wie die Flaschen in § 5 behandelt, theilten die beiden Exemplare in 75 Tagen dem Wasser das Leitvermögen 2,7 bezw. 1,5 mit, verhielten sich also genau wie die nicht mit Säure, sondern nur ebenso mit warmem Wasser behandelten Gläser.

Verhältnissmässig stärker wirkt die Säure auf die schlechte Glassorte Nr. 5. Drei von den kleinen Flaschen (p. 586) erhielten folgende Beschaffenheit:

Vorbehandlung	Erste Füllung 0,4	2 Tage	Zweite Füllung 0,8	4 Tage	Dritte Füllung 24	48 Tage
25ʰ 50 Proc. H_2SO_4 80°	k = 0,9	7,4	k = 1,8	6,3	k = 16	22
13ʰ conc. H_2SO_4 100	1,8	4,8	1,0	5,3	16	33
48ʰ „ „ „	?	?	1,3	5,9	11	21

Die grosse schlechte Flasche (p. 586) 45 Tage mit 5 Proc. Schwefelsäure gestanden, dann 8 Tage gewässert, theilte 200 cm³ Wasser ein Leitvermögen mit:

in 16	25	42 Tagen
k = 7	14	18

während sie vorher in 10 Tagen $k = 45$ bewirkte.

Die Säure hat überall entschieden günstig gewirkt, aber doch noch eine beträchtliche Löslichkeit übrig gelassen.

Nun wurde das zu oberst aufgeführte Fläschchen noch mit Wasser von 80° behandelt. Letzteres empfing in 7^h $k_{18} = 290$, in weiteren 12^h $k = 500$. Diese Zahlen verglichen mit den entsprechenden 830 bezw. 1280 von p. 586 zeigen eine günstige Nachwirkung der Säure auch auf die Löslichkeit in heissem Wasser.

Hinterher aber zeigte nun dasselbe Fläschchen *dem kalten Wasser gegenüber seine alte schlechte Beschaffenheit*, denn Wasser erhielt in 76 Tagen $k = 116$, fast genau wie p. 586. Diese Glaslösung zeigte beim Titriren einen Alkaligehalt von fast „$^1/_{1000}$ normal". Das heisse Wasser hatte offenbar die durch die Säure gebildete schützende Schicht wieder entfernt.

Schlechten Gläsern ist offenbar nicht zu helfen.

8. Neue Oberflächen angeätzt.

Eine der Flaschen mittlerer Güte (Glas Nr. 1, p. 584) wurde drei Stunden mit verdünnter Flusssäure angeätzt. Sie blieb ziemlich durchsichtig, hatte aber 3,2 g, d. h. 0,016 g/qcm verloren. Alsbald mit Wasser und Fliesspapier gereinigt, ertheilte sie einer frischen Füllung:

	in 4^h	1	2	4	8	52 Tagen
das Leitvermögen $k =$	0,4	1,3	1,9	2,6	3,1	6,7 [1]
$M =$	0,022	0,073	0,10	0,14	0,17	0,37 mg/qdm.

nicht viel anders als die geblasene Oberfläche im Anfang ergab. **Mylius** hat nach dem Anschleifen von Glasröhren eine verstärkte Eosinfärbung gefunden, aber der Versuch unterscheidet sich auch wesentlich von dem unsrigen.

Von einer der besten Flaschen (Nr. 4b, p. 585) wurde ebenso die Menge 2,0 g, d. h. 0,01 g/qcm abgeätzt, wodurch die Flasche stark getrübt wurde. Sie gab nachher:

	in 2^h	0,5	1	2	4	8	52 Tagen
$k =$	0,1	0,15	0,20	0,30	0,32	0,48	0,95 [1]
$M =$	0,016	0,024	0,031	0,047	0,050	0,076	0,15 mg/qdm.

Die geblasene, aber schon lange gewässerte Flasche hatte vorher in 75 Tagen nur $k = 0,56$ gegeben. Die geätzte neue Fläche war also etwas stärker löslich, stellt aber, besonders in der späteren Zeit, immer noch ein vorzügliches Glas dar.

1) Von 8 bis 52 Tagen stand die Flasche ruhig.

9. Glaspulver. Allgemeines.

Abgesprengte und sorgfältig gewaschene Glasstücke in Mengen von 1 bis 2 g wurden im Stahlmörser (Diamantmörser) zertrümmert und dann in einer Achatschale so fein zerrieben, dass man kein Knirschen des Reibers mehr hörte und keine Körner mehr fühlte. Durch Sorgfalt kann man Verunreinigungen selbst von kleinem Betrage hierbei ausschliessen, wie ich an den anderen Substanzen bestätigen konnte, bei denen Verunreinigungen sich controliren liessen.

Diese Pulver wurden gewogen und alsbald mit gemessenen Wassermengen behandelt, wobei man täglich etwa ein Dutzend bis zwanzigmal aufschüttelte. Nach dem Aufschütteln setzte ein Theil sich erst im Verlauf von Tagen zu Boden. Suspendirt erinnern die Pulver ihrem Aussehen nach an die Niederschläge etwa von Bariumsulfat; sie gingen auch, wenn man ein Abfiltriren versuchte, theilweise durch das Filter, selbst wenn man wiederholt aufgoss.

Nach einer Schätzung unter dem Mikroskop würde ich den mittleren Durchmesser der Fragmente auf einige Tausendtel Millimeter angeben. Hiernach hätte 1 g pulverisirter Substanz eine Berührungsfläche mit dem Wasser von der Ordnung eines Quadratmeters.

Da ich etwa 30 Glaspulver monatelang beobachtete, so war ich zu ihrer Aufnahme auf Glasflaschen angewiesen. Die Oberfläche der letzteren war wohl 100 mal kleiner als die des Pulvers, sodass die Resultate von der Mitlöslichkeit der Flaschenwände nicht wesentlich geändert werden konnten. Hätte ich lauter Flaschen von der Güte der auf p. 585 erwähnten gehabt, so würden dieselben gar nicht in Betracht gekommen sein. Der Mehrzahl nach wurden aber die Viertel-Liter-Flaschen Nr. 1 gebraucht (p. 584), in denen das Leitvermögen des Wassers bei häufigem Schütteln in einer Woche anfangs um 2, später um 1 wächst. Dieser Betrag ist abgerechnet worden. Man wird sehen, dass derselbe nur bei einigen Flintgläsern oder bei anderen Gläsern, nachdem die Pulver bereits stark ausgelaugt worden waren, eine Bedeutung hat, und dass nur die späteren Zahlen für die schwer löslichen Glaspulver eine in Betracht kommende Unsicherheit hierdurch erfahren.

Man konnte die Beschaffenheit der Lösung zu beliebiger Zeit bestimmen, nachdem man nur die Flasche eine oder zwei Stunden ruhig stehen gelassen hatte. Denn die Trübung des Abgusses hat kaum einen merklichen Einfluss auf das Leitvermögen. Sollte neues Wasser aufgegossen werden, so wurde die Flasche an einen ruhigen staubfreien Ort von ziemlich constanter Temperatur zuerst 1 Tag lang gestellt, dann vorsichtig gelegt, zunächst horizontal, später in einer nach unten geneigten Stellung. Nach 3 bis 4 Tagen hat das Pulver sich vollkommen abgesetzt und man konnte die Flüssigkeit abgiessen, dabei eine oder mehrere Proben des Abgusses auf ihr Leitvermögen untersuchend. Die oberen und unteren Schichten zeigten keinen erheblichen Unterschied, woraus man schliessen darf, dass es keinen wesentlichen Einfluss hat, ob man die Lösung schliesslich einen Tag länger oder kürzer über dem Glasniederschlag stehen liess.

Die meisten Pulver bilden dann eine ziemlich feste, nach sehr langem Stehen sogar recht feste Kruste[1]), sodass ein vollkommenes Abgiessen ohne Verlust gelingt. Der nicht abgiessbare Rest von Flüssigkeit ist je etwa auf $^1/_{100}$ des Ganzen zu veranschlagen. Einige Pulver bilden nicht so feste Krusten; wenige bleiben immer lose. Dann ist das Abgiessen mit einem kleinen Verlust verbunden, den man schätzte und dem entsprechend der nächste Aufguss von Wasser dann verkleinert wurde. Bei dem schliesslichen Wägen des getrockneten Pulvers ergab sich, unter Einrechnung der durch Lösung ungefähr verbrauchten Menge, der gefundene mit dem geschätzten Rest auf höchstens 10 Proc. Abweichung übereinstimmend.

9a. Einzelne Glaspulver Nr. 6, 7, 8 und 9.

(Die chemische Zusammensetzung s. § 10.)

Nr. 6. Weiches Kronglas (Soft Crown), Jena Nr. 359. (Analyse in § 10.)

1) Besonders fest war das Thüringer Glas C, sowie mehr oder weniger auch die anderen Thüringer Gläser; nach langem Stehen aber auch die Flintgläser. Locker blieb immer das Boratflint. Ich weiss nicht, ob es mechanische Verfilzung oder chemisches Zusammenbacken ist, was den Zusammenhalt bedingt. Nach dem Erwärmen hatten die meisten Pulver einen lockeren Zusammenhalt; bei der erneuten Behandlung mit kaltem Wasser stellte sich aber die alte Eigenschaft wieder her.



0,7 g feines Pulver wurde in einem Gefäss mit Platinelectroden mit 75 g Wasser übergossen.

Nach	1^m	2	4	10	20^m	1^h	2	12	20	24^h
k =	21	24	30	37	42	51	58	79	87	93.

Zwischen 2^h und 12^h wurde nicht geschüttelt.

Nach 9 Stunden Stehen abgegossen und frisches Wasser:

Nach	10^m	1^h	3	12	30	34^h
k =	3,4	5,8	10	21	35	38.

In jedem Falle wächst das Leitvermögen k verzögert an. Das frisch aufgegossene Wasser gibt einen verstärkten Anlass zur Lösung.

Indem man nun das aufgeschüttelte Pulver 25^m absitzen liess und die obere Flüssigkeit in ein anderes Gefäss abgoss, trennte man das Glas in zwei nicht sehr verschiedene Hälften. Das gröbere Pulver gab mit frischem Wasser:

In	18^h	24	36^h	4 Tag.	6	8	10	16	24	48 Tagen
k =	6,0	7,8	10,6	21	27	34	39	57	78	125,

also ein langes verzögertes Wachsthum, ungefähr der Zeit zur Potenz $^3/_4$ proportional.

Der feinere Theil:

In	2^m	20^m	5^h	10	20	30^h
k =	0,9	1,5	2,6	3,2	4,6	6,0.

Von da an wurde letzteres Pulver 33 Stunden lang auf 42^0 gewärmt. Man fand:

Nach 2^h	10	15	27	33^h	Rasch gekühlt
bei 42^0 k = 25	56	78	116	130.	bei 18^0 k = 81.

Erwärmen von etwa 18^0 auf 42^0 beschleunigte die Auflösung also ungefähr auf die 12 bis 15fache Geschwindigkeit.

Die letzte Zahl für die wieder abgekühlte Lösung lässt endlich den Zuwachs des Leitvermögens an sich für 1^0, in Bruchtheilen desjenigen bei 18^0 gleich 0,024 berechnen, eine Zahl, welche, wie die von Pfeiffer gefundenen, dem Temperatureinfluss auf verdünnte Salzlösungen ungefähr gleich kommt. Ich will aber gleich bemerken, dass ich für andere Glassorten Zahlen von 0,020 bis 0,030 gefunden habe.

Frisches Wasser erhielt hierauf in 1 Tage $k = 2$, in 4 Tagen $k = 4{,}5$. Die Löslichkeit ist nach dem Erwärmen bedeutend kleiner geworden.

Nr. 7. Jenaer Normalglas. 0,57 g Pulver wurden mit der 400-fachen Wassermenge übergossen und aufgeschüttelt.

1) Insofern die Glaslösung ein Auslaugen löslicher Bestandtheile ist, muss sie bei sehr fein vertheilter Substanz rascher abnehmen. Um dies zu untersuchen, wurden von obigem Aufguss, nach 3 Min. langem Absitzen, 40 cm³ in ein Widerstandsgefäss abgegossen und für sich beobachtet. Sie gaben:

In	5^m	15^m	1^h	5^h	12^h
k =	5,3	6,1	7,2	9,1	10,4.

Nach 14 stündigem Absitzen erneuertes Wasser erhielt in 15 Stunden $k = 1,3$; abermals erneuert in 50 Stunden $k = 1,3$, endlich noch zweimal in je 20 Stunden $k = 0,7$ bez. 0,3. Diese Flüssigkeit war noch sehr trüb, das Pulver hatte immer noch eine grosse Oberfläche.

In der That ist also die Löslichkeit des feinsten Pulvers nach fünftägigem Auswässern bereits sehr klein geworden.

2) Die Hauptmenge des Pulvers lieferte:

Nach	16	24	36 Tagen
k =	20	22	28.

Von da an wurde der Aufguss sechsmal je durch 100 cm³ Wasser ersetzt, welches je nach einer Woche das Leitvermögen hatte:

Aufguss Nr.	1	2	3	4	5	6
k =	7	5,9	4,6	3,4	4	3,9.

Nr. 4 war hinterher noch 144 Tage ruhig stehen geblieben und hatte dann $k = 24$ gegeben.

Wässern während etwa acht Monate hatte also bei dem gröberen Theile des Pulvers noch eine, wenn auch stark verminderte, sehr merkliche Löslichkeit zurückgelassen. In den späteren Perioden erhielt dieselbe sich ziemlich constant (stimmt mit den späteren Erfahrungen des Normalglases § 10 und 13).

Man sieht aber zugleich, dass das Normalglas viel weniger löslich ist als das „weiche Kronglas" (p. 591).

Jetzt erwärmte man acht Stunden auf 80° und erhielt nach Wiederabkühlung $k = 70$, wovon aber ein Theil auf die Flaschenwand kommen mag. Jedenfalls hat die Erwärmung die Auflösung ungeheuer gesteigert.

Nach Tab. V p. 613 ist k mit 0,73 zu multipliciren um die aufgelöste Glasmenge in mg/Liter zu erhalten.

Nr. 8. Extra leichtes Flintglas, Nr. 788 aus Jena. Analyse s. § 10.

0,62 g Glaspulver wie früher mit Wasser behandelt. Aufguss Nr. 1 und 2 je 80, die späteren je 100 cm³.

Aufguss Nr.	1	2	3	4				5	6	7			8	9
Nach	4	2,5	1,5	1	3	6	13	10	10	10	50	160	10	10 Tg.
k =	58	16	7	4,4	9,1	18,5	19	10	9	9	(21)	(58)	4	5

(Nr. 7 stand später ruhig.)

Auch hier, wie zu erwarten, nimmt die Löslichkeit ab, bleibt aber nach $^1/_2$ Jahr und nach achtmaligem Erneuern des Wassers noch recht merklich.

Nr. 9. Schwerstes Flintglas, Nr. S. 164 aus Jena. Bleisilikat.

2 g Pulver mit 50 g Wasser. In 6 Stunden etwa $k = 1$. Neue Aufgüsse lieferten noch kleinere Zahlen. Auch in heissem Wasser findet Mylius dieses Glas so gut wie unlöslich. Von Interesse ist, dass das Leitvermögen nach anfänglichem Wachsen abzunehmen und erst später wieder ein wenig zu steigen pflegt. *Es scheint also etwas in Lösung zu gehen und sich bald wieder auszuscheiden*, was sich auch aus einem an den Glaswänden sich allmählich bildenden, sehr fest haftenden, mit Säure leicht abzulösenden Absatze vermuthen lässt. Dieselbe Erscheinung wurde an dem sehr schweren Flintglase Nr. 26 und an dem gewöhnlichen Flintglase Nr. 27 (vgl. p. 598) beobachtet. Vielleicht spielt eine Spur Kohlensäure im Wasser hierbei eine Rolle.

Es ist wohl zu beachten, dass, wenn somit das Wasser durch die schwersten Flintgläser kaum geändert wird, doch die Glasoberfläche durch das Wasser eine Aenderung erfahren kann. Ueberhaupt können Versuche über die in der Flüssigkeit gelösten Mengen immer *nur eine untere Grenze* für den Angriff der Flüssigkeit auf das Glas geben, da es z. B. besonders auch in heissen Flüssigkeiten sehr wohl denkbar ist, dass Theile des Glases abgelöst werden, ohne in Lösung zu gehen oder wenigstens zu bleiben.

10. Gleich behandelte Pulver von 25 Glassorten Nr. 7 bis 31.

Die Pulver, alle thunlichst gleich fein zerrieben (vgl. p. 590), werden in Mengen von 0,8 bis 1,5 g längere Zeit in

gleicher Weise mit kalten Wassermengen behandelt, die ihren eigenen Mengen proportional sind. In regelmässigen Zwischenräumen erneuerte man das Wasser.

So erhielt man ein Bild von der allmählichen Wirkung des Wassers auf dasselbe Glas und auch von dem relativen Verhalten der Gläser eine angenäherte Kenntniss. Mehr als letzteres können wir nicht behaupten, denn dazu würde nöthig sein, dass die mittlere Grösse des Kornes gleich wäre. Das ist aber bei den feinen Pulvern nicht zu erreichen, auch wenn man nach Zeit des Reibens oder Aussehen und Gefühl möglichst gleich verfährt.[1])

Man hätte, wie die Herren Mylius und Förster, gröbere, absiebbare Körner nehmen können; aber dann wäre natürlich entsprechend weniger gelöst worden; man wäre der Frage, wieviel Glas sich in einer starken Lösung befindet, nicht nahe getreten. Bei den wenig löslichen Sorten hätte auch die Mitwirkung der Gefässwände zu sehr gestört.

Streng messend sind die Versuche also nicht; ± 30 Proc. Fehler können der Vergleichung der Gläser anhaften. Aber es hat doch Interesse, zu sehen, wie sich bei schlechten Gläsern Leitvermögen bilden, bei welchen im Liter Gramme gelöst sind und wie andere Gläser über 100 mal weniger abgeben.

Die gewogenen Glaspulver wurden sofort in eine Flasche gegeben und zuerst, um eine starke Lösung zu erzielen, 1 bis $1^1/_2$ Tage nur mit der 20-fachen Wassermenge[2]) behandelt, später je eine Woche hindurch, häufig wiederholt, mit der 100-fachen, um zu sehen, wie weit es möglich ist, das Glas auszulaugen.

Ueber Schütteln, nachheriges Absitzenlassen, Abgiessen, Untersuchung des Leitvermögens vgl. § 8. Einige von den Beobachtungen hat Hr. Buckingham ausgeführt.

Das ursprüngliche Leitvermögen des Wassers ist abgerechnet worden, ebenso der Beitrag der Flasche zu dem Leitvermögen.

---

1) So schlimm wie es auf den ersten Blick scheint, ist die Sache übrigens nicht. Denn wenn man aus einem Körper n Theile von ähnlicher Gestalt formt, so wächst die Oberfläche nur im Verhältniss $n^{1/3}$. Man muss einen Körper achtmal feiner zerreiben, damit die Oberfläche verdoppelt wird.

2) Rationeller würden Volumverhältnisse gewesen sein. Der Unterschied ist für die gewöhnlichen Gläser nicht gross (vgl. deren specifische Gewichte Tab. II).

Ueber die Tabellen, welche die Resultate übersichtlich nebeneinander stellten, bemerke ich:

Die Analysen der Hüttengläser Nr. 7, 11, 12, 15, 29 sind der Arbeit von **Mylius** und **Förster** (l. c.) entnommen, diejenigen der optischen Gläser verdanke ich der freundlichen Mittheilung der Jenaer Glaswerkstätte. Nr. 13, 16, 17, 18 wurden auf meine Bitte in der Physikalischen Reichsanstalt nachträglich analysirt, wobei die Kieselsäure nur aus der Differenz hergeleitet wurde. Es schien mir nützlich zu sein, die relativen Gewichtstheile in Aequivalentverhältnisse[1]) umzurechnen, wodurch man leichter übersieht, um was es sich handelt. Die Zahlen sind so angeordnet, dass sie bedeuten, wieviele Aequivalente der überschriebenen Verbindung in 100 Aequivalenten der Mischung sich befinden.[2]) Hr. **Maurer** hat diese Umrechnung ausgeführt. Hinzugefügt sind die von den Herren **Maurer**, **Thompson** oder **Zahn** beobachteten specifischen Gewichte und die von der Jenaer Glaswerkstätte mitgetheilten Lichtbrechungsverhältnisse.

Zur Tabelle der Leitvermögen wiederhole ich, dass die erste Zahl sich immer auf den, incl. die Zeit zum Absitzen etwa viertägigen, Aufguss der 20-fachen Wassermenge bezieht, die weiteren Zahlen zunächst die jedesmal erneuerten zehntägigen Aufgüsse der 100-fachen Wassermenge bedeuten.[3]) Später liess man Aufgüsse länger stehen; die zweite Spalte

---

1) Ob es rationell ist, Bor, so wie geschehen, als B_2O_3 zu rechnen, mag dahin gestellt bleiben.

2) Um aus meinen Zahlen, sie mögen μ heissen, die Gewichtsprocente p in der gewöhnlichen Angabe wieder zu erhalten, müsste man also jedes μ zunächst mit dem zugehörigen Aequivalentgewicht A des Bestandtheiles multipliciren, dann durch Addition der so entstandenen $\mu \cdot A$ die Summe $\Sigma \mu A$ bilden und würde schliesslich:

$$p = \mu A \cdot \frac{100}{\Sigma \mu A} \quad \text{berechnen.}$$

3) Ich habe vielfach die sich bildenden Lösungen auch vor Ablauf dieser Zeiten untersucht, verzichte jedoch auf die Mittheilung dieser Zahlen, denn sie bestätigen im wesentlichen nur die besseren derartigen Untersuchungen des § 9a und § 13. Der erste Aufguss gibt zuerst eine sehr rasche Auflösung, die sich allmählich verlangsamt. Die späteren Aufgüsse beschleunigen jedesmal zuerst die Auflösung, lassen dieselbe aber bald gleichmässiger werden.

hinter dem stärkeren Strich enthält für alle Gläser das Ergebniss, welches der vorige Aufguss nach 114 Tagen ruhigen Stehens lieferte. Für eine Anzahl von Gläsern ist dieser selbe Aufguss vorher noch mit öfterem Schütteln behandelt worden. Die Zeitdauer dieser Behandlung ist daneben geschrieben.

Zuletzt folgen nach dem langen Stehen wieder zwei frische Aufgüsse von je 10 Tagen Dauer.

Die Zahlen 0 für die beiden schwersten Flintgläser sagen aus, dass hier das gefundene sehr kleine Leitvermögen sich durch Auflösung der Flaschenwand erklären lässt.

Gruppirt ist 1) in die meist für chemischen Gebrauch bestimmten Kalkgläser, die ausser Calcium in der Hauptsache nur Kalium, Natrium und Kieselsäure enthalten; 2) die kalkfreien, meist optischen Gläser, bei denen ausser Kieselsäure, Kalium und meistens Natrium, Zink, Barium und öfters Borsäure die Hauptbestandtheile bilden; 3) die Bleigläser und 4) zwei Gläser, die ohne Kieselsäure mit Borsäure, resp. Phosphorsäure hergestellt sind.

In jeder Gruppe sind die Gläser nach der Löslichkeit im ersten Monat geordnet.[1]) Vergleiche hierüber aber auch Tab. IV.

Die mittlere Temperatur der Lösungsperiode war im allgemeinen $= 18^0$. Ein den Zahlen zugefügtes Zeichen $-$ bez. $=$ oder $+$ bez. $\ddagger$ bedeutet, dass diese Temperatur während der betreffenden Lösung um 1 bez. 2^0 tiefer oder höher lag als 18^0. Bei dem 114-tägigen Stehen betrug die Mitteltemperatur überall 13^0, bei den letzten beiden Aufgüssen 16^0.

Ich will noch bemerken, dass die Glaspulver ihre weisse Farbe bewahrten, bis auf die schlechten Gläser Nr. 17 und 18, welche mit der Zeit schmutzig gelblich wurden.

1) Neun von den Gläsern hat Hr. Mylius mittelst seiner Eosinprobe verglichen. Unter Auslassung des Bleikrystallglases, welches bei uns ungefähr in der Mitte, bei Mylius aber am Ende steht, für welches aber eine Uebereinstimmung auch nicht zu erwarten war (vgl. § 18), ist eine wesentliche Differenz nur für das böhmische Kaliglas Nr. 12 vorhanden. Die Gläser ordnen sich in ihrer Güte:

Nach Mylius Glas Nr.	12	7	11	15	13	16	17	18
Nach Tab. I „ „	7	11	12	13	15	16	17	18.



Tabelle I. Glaspulver, Löslichkeit (Leitungsvermögen).

Um die Concentration der Lösung in mg/liter zu erhalten, wäre nach Tab. V k zu multipliciren	mit	Aufgüsse von Wasser 20:1 Nr. I	je 100:1 Nr. II	III	IV	V	VI	VII	Vorig. Aufguss, weiter behandelt während		ruhig während 114 T.	Zwei frische Aufgüsse	
Kalk-Gläser		k =											
Nr. 7. Jenaer Normalglas	0,73	260	44–	25–	19	15+	10	—	25^{t}	31	70	10	7
„ 10. Engl. Kronglas, Jena Nr. 283		470±	58	38	26	—	—	—	8	41	230	80	86
„ 11. Thüring. Glas A aus Gehlberg	0,9	360	74	25–	16–	16+	12	10	13	20	50	7	4
„ 12. Böhm. Kaliglas	2,2	380+	82–	61+	50–	40	—	—	13	55	80	8	3
„ 13. Thüringer Glas B a. Stützerbach	0,8	400–	78–	41	28+	18–	19	—	13	34	150	46	25
„ 14. Feil's Kronglas, Jena Nr. 260		470+	103=	67+	41	36	—	—	13	95	110	13	10
„ 15. Thüringer Glas C	0,7	670–	147–	79+	45–	41	—	—	13	75	220	58	51
„ 16. Thüringer Glas D a. Stützerbach		600	150–	96–	75–	60+	42–	—	27	119	180	24	18
„ 17. Schlechtes Thüringer Glas E		1100–	310–	190+	130–	99	—	—	13	210	330	64	49
„ 18. Desgleichen F.	0,4	2400–	770–	530+	380–	370	—	—	13^{t}	560	750	220	180
Kalkfreie Gläser von Dr. Schott u. Gen. in Jena.													
Nr. 19. Spec. Zink-Bar.-Krongl. N. 463		98–	14	5	5+	—	—	—	—	—	20	6	6
„ 20. Schwerst. Barium-Kr. Nr. 634		116–	17	8	7+	—	—	—	—	—	30	8	9
„ 21. Baryt-Kronglas Nr. 227 . .		180	36–	17–	12–	10+	—	—	37^{t}	22	50	14	11
„ 22. Gewöhnl. Zink-Kr. Nr. 493 .		230–	36	20	18+	—	—	—	—	—	50	7	6
„ 23. Bor-Silicium-Kr. Nr. 599 . .		490	71	28	20+	—	—	—	—	—	60	8	7
„ 24. Engl. Krongl. m. Baryt Nr. 861		650	190–	100–	80–	84+	69	73	18^{t}	120	270	28	22
„ 25. Kali-Kronglas Nr. 365 . .	0,4	6900	2360	1400	1200	—	—	—	—	—	1900	530	390
Bleigläser, meist v. Dr. Schott u. Gen.													
Nr. 9. Schwerstes Flint Nr. S. 164		5–	0	0	0	—	—	—	—	—	0	0	0
„ 26. Sehr schweres Flint Nr. 303		40–	1	0	0	—	—	—	—	—	0	0	0
„ 27. Gewöhnliches Flint Nr. 824 .		210	13	8	7+	—	—	—	—	—	50	6	5
„ 28. Englisch leicht Flint Nr. 677		310+	26=	9+	7	7	—	—	13^{t}	11	20	7	4
„ 8. Extra leicht Flint Nr. 788 .		300	59	24	17–	12–	14	—	37^{t}	30	90	6	5
„ 29. Blei-Krystallglas		590–	87	36–	34	37+	—	—	—	—	80	25	24
Gläser ohne Kieselsäure von Dr. Schott u. Gen.													
Nr. 30. Leicht Phosphat-Kronglas .		460–	112+	52–	53	76+	—	—	—	—	450	22	22
„ 31. Borat-Flint	5,1	1000+	420	280	165	—	—	—	9^{t}	167	150	71	25

Tabelle II. Zusammensetzung der Gläser nach Aequivalentverhältnissen.

	Spec. Gew.	Brech.-verhält.	K_2O	Na_2O	CaO	BaO	MgO	ZnO	PbO	MnO	Al_2O_3	As_2O_3	B_2O_3	SiO_2
	Aequivalent-gewicht		A = 94	62	56	153	40	81	223	70	102	198	70	60
Kalk-Gläser.			μ =											
Nr. 7. Jenaer Normalglas	2,59	—	—	14,5	7,74	—	—	5,35	—	0,18	1,52	—	1,77	69,0
„ 10. Engl. Kronglas	2,50	1,517	10,1	5,1	9,62	—	—	—	—	0,09	—	0,06	1,36	73,6
„ 11. Thüringer Glas A	2,46	—	2,75	11,6	9,03	—	—	—	—	Spur	0,40	—	—	76,2
„ 12. Böhm. Kaliglas	2,37	—	8,87	1,41	7,61	—	—	—	—	—	0,31	—	—	81,8
„ 13. Thür. Glas B	2,52	—	4,53	13,9	10,9	—	—	—	—	0,3	2,18	—	—	68,2
„ 14. Feil's Kronglas	2,53	1,518	9,49	8,23	7,97	—	—	2,36	—	0,09	—	0,10	0,91	70,8
„ 15. Thür. Glas C	2,46	—	4,63	14,2	7,33	—	0,31	—	—	0,18	0,24	—	—	73,1
„ 16. „ „ D	2,48	—	4,0	14,1	11,2	—	—	—	—	0,2	1,7	—	—	68,8
„ 17. Schlechtes Thür. Glas E	2,48	—	3,9	15,9	8,1	—	—	—	—	0,4	1,1	—	—	70,6
„ 18. Desgl. F	2,45	—	3,9	17,5	4,9	—	—	—	—	0,3	1,3	—	—	72,1
Kalkfreie Gläser.														
Nr. 19. Spec. Zink-Bar.-Kr.	3,11	1,565	6,47	1,23	—	9,97	—	12,2	1,03	0,08	—	0,11	3,27	65,6
„ 20. Schwerstes Bar.-Kr.	3,52	1,604	8,58	—	—	21,0	—	12,5	—	0,16	—	0,13	5,42	57,3
„ 21. Baryt-Kronglas	2,87	—	7,78	3,53	—	9,52	—	4,50	—	0,05	—	0,07	3,13	71,4
„ 22. Gew. Zink-Kr.	2,64	1,520	8,40	6,38	—	—	—	12,2	—	0,03	—	0,07	1,41	71,6
„ 23. Bor-Silic.-Kr.	2,47	1,507	7,11	11,3	—	—	—	—	—	0,06	0,75	0,06	5,90	74,8
„ 24. Engl. Kr. m. Baryt	2,61	1,517	10,9	5,52	—	4,25	—	1,69	—	0,10	—	0,14	2,44	74,9
„ 25. Kali-Kronglas	2,72	1,531	24,9	—	—	2,38	—	10,8	—	0,07	—	0,11	—	61,7
Bleigläser.														
Nr. 9. Schwerstes Flint	5,86	—	—	—	—	—	—	—	49,0	0,01	—	0,07	—	50,9
„ 26. Sehr schweres Flint	4,51	1,720	4,68	—	—	—	—	—	29,7	0,15	—	0,11	—	65,4
„ 27. Gewöhnliches Flint	3,59	1,616	8,08	0,77	—	—	—	—	19,7	0,12	—	0,09	—	71,2
„ 28. Engl. leicht. Flint	3,21	1,574	7,39	1,93	—	—	—	—	14,4	0,14	—	0,11	—	76,0
„ 8. Extra leicht. Flint	2,94	1,548	6,61	5,66	—	—	—	—	9,55	0,08	—	0,08	—	78,0
„ 29. Blei-Krystall	3,04	—	10,6	0,80	—	—	0,12	—	11,5	—	—	—	—	77,0
Gläser ohne Kieselsäure.														P_2O_5
Nr. 30. Leicht. Phosph.-Kr.	2,58	1,516	14,8	—	—	—	11,6	—	—	—	11,3	0,72	4,98	56,6
„ 31. Borat-Flint	2,77	1,574	—	4,12	—	—	—	12,6	6,87	—	10,0	0,15	66,3	—

Es folgen hier gleich die Analysen der im früheren bereits erwähnten und gebrauchten Gläser Nr. 1, 4, 5, 6. Nr. 2 und 3 sind nicht analysirt.

(Tabelle II, fortgesetzt.)

	Spec. Gew.	K_2O	Na_2O	CaO	MnO	Al_2O_3	SiO_2
Nr. 1. Mittl. Thür. Flasche	2,51	3,52	16,3	10,0	0,17	2,29	67,6
„ 4. Beste Flasche	2,44	3,64	9,7	9,2	—	0,44	77,0
„ 5. Schlechte Flasche	2,48	1,31	20,3	3,96	0,25	2,11	72,1
„ 6. Soft Crown, Jena 359	2,55	11,1	4,85	2,99	0,09	—	76,2

Ausserdem enthielt Nr. 1 0,10 Sb_2O_3; Nr. 6 2,51 MgO, 2,11 PbO, 0,12 As_2O_3.

Was über die Löslichkeit in ihrem Zusammenhange mit den Bestandtheilen des Glases zu entnehmen ist, folgt in § 14.

11. Verhalten nach langem Auslaugen.

Die anfängliche Löslichkeit einer Glassorte gibt keineswegs einen sicheren Maassstab für ihr Verhalten auf die Dauer, wie die letzten Spalten von Tab. I zeigen. So erscheint z. B. Böhmisches Kaliglas in den ersten sechs Wochen mässig löslich, langsam aber stetig. Nach halbjähriger Berührung mit Wasser dagegen findet man kaum noch eine Löslichkeit. Bei Jenaer Normalglas und Gehlberger Glas nimmt die Löslichkeit rascher bis zu ebenfalls sehr kleinen Werthen ab (vgl. über diese drei Gläser auch § 13).

Das Thüringer Glas D hat nach halbjährigem Auslaugen seine Stellung bedeutend verbessert, z. B. gegen B und C, sowie besonders gegen das englische Kronglas, welches gegen das Ende hin stärker löslich erscheint als in den ersten Wochen. Es macht den Eindruck, als ob das englische Kronglas durch die Berührung mit Wasser nach und nach erweichte. Einen Irrthum in den Zahlen halte ich für unwahrscheinlich.

Die notorisch schlechten Gläser behalten aber auch zuletzt noch eine grosse Löslichkeit; siehe das schlechteste Thüringer und das Kalikronglas Nr. 18 und 25 (auch die Flaschen von der schlechten Sorte Nr. 5 in § 5).

Ich will noch bemerken, dass die feinsten Theile der Pulver, von den übrigen durch Abschlämmen getrennt, ein halbes Dutzend mal ausgelaugt, bei den guten Gläsern (Jenaer Normalglas, Gehlberger Glas) in einer noch recht trüben Lösung nachher kaum noch eine Löslichkeit zu erkennen gaben; wohl aber bei den schlechten Gläsern wie Nr. 18 und 25.

12. Verhalten von Glaspulvern gegen heisses Wasser.

Nach dem halbjährigen kalten Auslaugen behandelte man einige von den Pulvern mit den letzten Aufgüssen 7 Stunden lang bei 80°. Ziehe ich den Einfluss der Wände, so gut es geht, in Rechnung (vgl. p. 584), so erhalte ich für die auf 18° wieder abgekühlten Lösungen das Leitvermögen:

Nr. 20.	Schwerstes Barium-Kronglas .	30 (90)
„ 12.	Böhm. Kaliglas	50 (360)
„ 7.	Jenaer Normalglas	100 (240)
„ 10.	Engl. Kronglas.	190 (600)
„ 11.	Thüringer Glas A	200 (280)
„ 12.	„ „ B	230 (470)
„ 14.	Feil's Kronglas	300 (440)
„ 15.	Thüringer Glas C	400 (750)
„ 16.	„ „ D	600 (730)
„ 24.	Engl. Kron mit Baryt . . .	900 (970)
„ 25.	Kali-Kronglas	1280 (8000)
„ 17.	Schlechtes Thür. Glas E . .	1300 (1300)
„ 18.	Desgl. F	2000 (3300)

Den kleineren Zahlen kommt wegen der hier nicht genügend bekannten Mitwirkung der Flaschenwand kein grosses Vertrauen zu. Die geklammerten Zahlen sind die Summen der Leitvermögen bei den kalten Auslaugungen.[1]) Das während der siebenstündigen Erwärmung in Lösung gegangene ist von derselben Ordnung wie das vorher in $^1/_2$ Jahr kalt ausgelaugte, bis auf Nr. 17 überall kleiner. Bei Nr. 25 beträgt es nur den sechsten Theil.

Die Gläser scheinen sich dem heissen Wasser gegenüber also ähnlich, aber durchaus nicht gleich zu ordnen wie gegen

1) Aus Tab. I, die erste Zahl daselbst aber durch 5 getheilt, weil dort fünfmal weniger Wasser aufgegossen worden war. Vergleiche auch Tab. IV.

kaltes Wasser[1]), was ja auch nicht zu erwarten ist, und was schon Mylius bemerkt.

Nach dem Erwärmen setzte sich die Löslichkeit in kaltem Wasser zunächst noch weiter fort. Ja es schien, als ob dieselbe bei manchen Gläsern zuerst grösser geworden wäre. Doch habe ich dem Gegenstande dann keine grosse Aufmerksamkeit mehr zugewandt.

13. Sechs Glaspulver Nr. 7, 11, 12, 1, 4 und 5. Zeitlicher Verlauf der Auflösung.

Alle Pulver gleich behandelt: erstens die schwer löslichen Sorten Nr. 7 Jenaer Normalglas, 11 Gehlberger Glas, 12 Böhmisches Kaliglas von Tab. I noch einmal, da ja bei der geringen Löslichkeit leichter Fehler unterlaufen können. Die sich ergebenden Unterschiede lassen sich durch verschiedene Feinheit der Pulver erklären. Die Eigenthümlichkeit des Kaliglases, wonach dessen Löslichkeit mit der Zeit langsamer abnimmt als bei den anderen beiden Gläsern, bestätigt sich. Im Ganzen erscheint dasselbe aber bei diesen Versuchen relativ besser als früher.

Zweitens wünschte ich die Sorten Nr. 1 mittleres Thüringer Glas und Nr. 4 und 5, bestes und schlechtes Glas, die in § 5 in Flaschenform untersucht worden waren, mit den Pulvern von § 10 zu vergleichen. Man wird sehen, dass Nr. 1 und 5 ungefähr mit Nr. 16 und 18 von Tab. I gleichwerthig sind. Die schlechtesten Glassorten der beiden Versuchsgruppen sind also ungefähr gleich. Nr. 4 kommt den besten Gläsern von Tab. I nahe, scheint dieselben aber noch etwas zu übertreffen.

Endlich wollte ich den zeitlichen Verlauf des Lösungsvorganges eingehender verfolgen.[2]) Zu dem Zwecke geschah die Auflösung in fünf geeigneten Widerstandsgefässen, vier mit Thermometern als Glasstöpseln, die Temperatur des fünften (mit dem Böhmischen Kaliglas) wurde der Mitteltemperatur der danebenstehenden gleichgesetzt.

---

1) Am auffälligsten war Nr. 31 Borflintglas, welches nach dem kalten Auslaugen, wobei sich allerdings über die Hälfte gelöst hatte, weder heissem noch nachher kaltem Wasser ein erhebliches Leitvermögen gab.

2) [Vgl. hierüber auch Förster u. Mylius, l. c. p. 318. Anm. d. Corr.]



Die Mengen der Glaspulver wurden so gewählt, dass die hundertfache Wassermenge, welche jedesmal aufgegossen wurde, die Gefässe bis auf eine zum Schütteln genügende Luftblase füllte. Man beobachtete unter oft wiederholtem Aufschütteln je 8 Tage lang.

Die Gefässe wurden während dieser Zeit nicht geöffnet; von dem Anfange des dritten Wasseraufgusses an standen dieselben, soweit thunlich, in einem kohlensäurefreien Raum.

Nach den dritten acht Tagen zerbrachen die Gefässe mit den Pulvern Nr. 1 und 12. Die übrigen wurden noch später beobachtet; sie standen übrigens in dem zweiten Monat ruhig.

In den Curven Taf. V, Fig. 1, welche das während 8 Tagen steigende Leitvermögen darstellen, soweit der Raum es gestattet, sind die Unebenheiten, welche von Temperaturschwankungen und von den nächtlichen Pausen des Schüttelns herrühren, ausgeglichen. Glas Nr. 5, für welches das Papier zu klein ist, findet sich noch einmal in fünffach verkleinerten Curven angedeutet. Nr. 4, welches später untersucht wurde, ist nicht gezeichnet. Der Gang bei dem ersten Aufguss stimmt sehr nahe mit Nr. 12, bei den späteren liegen die Curven viel tiefer und sind stärker gekrümmt. Zur Ergänzung enthält Tab. III zahlenmässige Angaben, theilweise aus der graphischen Darstellung interpolirt, für Zeiten, die in geometrischem Verhältniss wachsen, wodurch auch die ersten Zeitabschnitte nach dem Aufgiessen des Wassers kenntlich werden. Einige Anfangszahlen sind eingeklammert: das Glaspulver klebte bei ihnen noch theilweise am Boden.

Die Temperatur war im Mittel 17^{0}; bei dem dritten Aufguss in der zweiten Zeithälfte um $1^1/_2{}^0$ höher als in der ersten. Bei dem zweiten und ersten Aufguss war die Temperatur im ganzen constant, bis auf einige absichtliche Aenderungen gegen den Schluss der ersten Lösung hin, deren Resultate unten mitgetheilt werden. Durch die graphische Ausgleichung mag der letzte Werth für die Aufgüsse Nr. I um 2 Proc. unsicher sein.[1])

1) Nr. 4 wurde nachträglich beobachtet mit einer bis auf $\pm 0{,}2^0$ constanten Temperatur. Das Abgiessen der I. Lösung gelang nicht so vollkommen wie sonst. Die Curven verlaufen sehr regelmässig.



Tabelle III.

Leitvermögen bei der allmählichen Auflösung von Glaspulvern.

Aufguss Nr.		Gehlberger Glas Nr. 11			Jenaer Normal-Gl., Nr. 7			Böhm. Kaliglas, Nr. 12		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III
Min.	Tage									
1,4	1/1024	53	(4,4)	2,8	42	3,2	1,8	33	3,6	(2,4)
2,8	1/512	55,4	(5,0)	3,1	47,0	3,6	2,1	33,8	3,8	2,8
5,6	1/256	57,6	5,6	3,4	50,5	4,1	2,2	34,6	4,0	3,0
11,2	1/128	59,9	6,2	3,6	53,1	4,6	2,4	35,5	4,2	3,2
22,5	1/64	63,3	7,1	3,9	56,0	5,2	2,6	36,8	4,4	3,3
45	1/32	67,5	7,9	4,3	58,9	6,1	2,8	39,8	4,8	3,4
90	1/16	73,5	9,0	5,0	62,6	7,2	3,1	43,8	5,1	3,7
180	1/8	82	10,4	5,7	67	8,6	3,6	49,0	5,8	3,9
360	1/4	88	11,9	6,7	71	10,4	4,3	56,2	6,9	4,3
720	1/2	96	14,0	7,7	80	12,6	5,3	64	8,5	5,2
1440	1	104	16,7	9,1	88	14,8	6,4	75	12,2	6,6
2880	2	116	21,4	11,6	99	20	8,6	85	20	10,6
5760	4	130	28,7	15,3	111	27	12,3	97	31	17,6
11520	8	150	38	22	130	36	20	110	44	28
—	16	—	—	33	—	—	30	—		—
—	32	—	—	48	—	—	46	-	-	—
—	64	—	—	74	—	—	72	-	-	—

Aufguss Nr.		Schlechtes Flaschen-Glas, Nr. 5			Mittl. Flaschenglas Nr. 1			Gutes Flaschengl. Nr. 4		
		I	II	III	I	II	III	I	II	III
Min.	Tage									
1,4	1/1024	(112)	(32)	(39)	81	(11,0)	(7,9)	33,7	5,9	1,2
2,8	1/512	(130)	(53)	53	87	(13,0)	(9,7)	35,3	6,3	1,5
5,6	1/256	(152)	(60)	65	93	15,0	10,9	36,3	6,6	1,6
11,2	1/128	180	73	77	102	17,1	11,9	37,5	6,8	1,7
22,5	1/64	204	87	87	111	19,8	13,1	38,8	7,2	1,8
45	1/32	238	103	99	121	22,8	14,4	42	7,9	1,9
90	1/16	287	121	113	137	26,2	16,4	46	8,6	2,1
180	1/8	346	142	127	154	30,5	18,4	52	9,9	2,3
360	1/4	414	166	142	172	34	20,8	59	11,7	2,6
720	1/2	496	200	161	194	42	24	68	14,4	3,2
1440	1	583	252	187	223	52	29	77	17,2	4,4
2880	2	699	325	234	260	68	37	87	20,9	6,1
5760	4	855	440	309	296	94	50	99	25	8,5
11520	8	1060	590	420	360	132	76	112	31	12
—	16	—	—	580	—	—	—	—	—	16
—	32	—	—	780	—	—	—	—	—	22
—	64	—	—	1080	—	—	—	—	—	—

Als bemerkenswerth ist hervorzuheben:

1) Bei dem ersten Angriff des Wassers geht schon innerhalb der ersten Minute von allen Gläsern ziemlich viel in Lösung. Die Lösungsgeschwindigkeit nimmt rasch ab,

sodass man nach 12 Stunden erst das doppelte bis vierfache Leitvermögen von demjenigen nach der ersten Minute hat, nach 8 Tagen erst das drei- bis achtfache. Je besser das Glas ist, desto schneller sinkt, auch relativ genommen, die Lösungsgeschwindigkeit.

2) Jeder frische Wasseraufguss (nachdem die Pulver 3 bis 4 Tage hindurch sich in einem Raum von constanter Temperatur abgesetzt hatten und nachdem die alte Flüssigkeit möglichst vollständig abgegossen worden war) veranlasst in der ersten Zeit eine stark vermehrte Auflösung, die aber rascher, als bei dem früheren Aufguss, in eine gleichmässiger steigende Curve übergeht. Vgl. besonders die Curven Glas Nr. 5, II. und III. Aufguss mit Nr. 1 I; oder Nr. 1 II mit den ersten Aufgüssen der guten Gläser. Nimmt man von einem späteren Aufguss das Curvenstück mit Ausschluss etwa des ersten Tages und zeichnet dasselbe an das Ende der Curve des vorausgehenden Aufgusses, so setzt jenes Stück diese Curve einigermaassen in natürlichem Zuge fort.

Man wird dies vielleicht so auslegen dürfen, dass von den aus dem Glase gelösten Stoffen ein Theil im gewöhnlichen Sinne schwerlöslich im Wasser ist und sich also um so rascher löst, je weiter seine Lösung von ihrem Sättigungspunkt entfernt ist; Kieselsäure und vielleicht Calcium werden hier eine Rolle spielen. Ein anderer Theil ist aber an sich leicht löslich, diffundirt aber nur langsam aus dem Glase heraus, wobei nicht viel darauf ankommt, ob reineres Wasser oder eine schon gebildete Glaslösung mit dem Glase in Berührung steht. Die Alkalien werden hier hauptsächlich in Betracht kommen.

3) Beurtheilt man die Güte der Gläser nach dem Leitvermögen[1]) nach den ersten 8 Tagen, so ordnen dieselben sich:

1) Böhmisches Kaliglas,
2) Gutes Flaschenglas,
3) Jenaer Normalglas,
4) Gehlberger Glas,
5) Mittl. Flaschenglas,
6) Schlecht. Flaschenglas.

---

1) Berechnet man aber nach Tab. V die in 8 Tagen gelösten Mengen in mg/liter, so kommt Jen. Norm. 95; Gehlberg 135; Gute Fl. 200; Mittl. Fl. 230; Böhm. Gl. 240; Schl. Fl. 500.

Die Unterschiede zwischen den vier ersten sind nicht gross. Das Kaliglas erscheint hier besser als in § 10, was wohl auf eine ungleiche Feinheit des Pulvers zurückkommt.

Bei den folgenden Aufgüssen aber rückt das Kaliglas sehr merklich hinter das gute Flaschenglas, das Jenaer und Gehlberger Glas (wie es sich schon früher zeigte; Tab. I). Während Glas Nr. 4, Normalglas und Gehlberg, welche letzteren einander immer fast genau parallel laufen und zwar das Normalglas etwas günstiger, bei dem II. und III. Aufguss in ihrer Löslichkeit auf den vierten, bez. siebenten Theil sinken, geht das Kaliglas nur auf $^2/_5$, bez. $^1/_4$ zurück.

Bei Glas Nr. 5 zeigt sich wieder, dass schlechten Gläsern nicht gründlich aufzuhelfen ist; es erreicht bei dem III. Aufguss noch $^2/_5$ von der Löslichkeit des ersten.

4) Wie sehr das Auswässern die Löslichkeit der guten Gläser verringert hat, zeigt sich auch an den späteren Beobachtungen des Normalglases und des Gehlberger Glases. Der dritte Aufguss erreicht in 2 Monaten nur ungefähr das Leitvermögen, welches der erste in 3 Stunden erreichte. Das schlechte Glas aber gibt auch hier noch $k > 1000$, etwa ebenso wie der erste Aufguss nach 8 Tagen.

5) An allen drei Curven des böhmischen Kaliglases (Nr. 13) zeigt sich und ist also wohl keinem Zufall zuzuschreiben, dass auf die kurze Zeit der ersten schnellen Lösung eine stark deprimirte Lösungsgeschwindigkeit folgt, worauf das Wachsthum wieder stärker wird. Man bekommt den Eindruck, als ob hier durch frisches Wasser im Verlaufe einiger Stunden eine Art von Lockerung erfolge.

6) Der Vergleich mit Tab. I zeigt, dass von den drei gepulverten Flaschengläsern das beste und das schlechteste ebenfalls den besten und dem schlechtesten Glase der ersten Gruppe daselbst etwa gleichwerthig ist, während das mittlere unter dem Thüringer Glase D steht.

7) Temperatur. Die ersten Aufgüsse wurden grösstentheils in der zweiten Hälfte ihrer Wirkung je etwa 1 Tag auf 10,8°, dann $^1/_2$ Tag wieder auf 17,2, endlich im Thermostaten 1 Tag auf 23,6° gehalten. k_{18} wuchs hierbei im Durchschnitt stündlich um:

bei	Glas Nr. 5	Nr. 1	Gehlberg	Normalglas	Kaliglas
10,8°	0,59	0,22	0,09	0,08	0,04
17,2	1,6	0,53	0,22	0,21	0,21
23,6	4,8	1,47	0,49	0,43	0,39

Die Temperatursteigerung um je 6,4° hat hiernach die Lösungsgeschwindigkeit im Mittel je etwa 2,7mal vermehrt! Aehnlich gibt Pfeiffer für Wasser in einem Glasgefässe die Zahlen:

bei 17,0° 0,020; bei 24,5° 0,077; bei 30,8° 0,230,

die wie die obigen beiläufig in geometrischer Reihe wachsen.

Es ist eine interessante Frage, woher ein solcher beispiellos grosser Temperatureinfluss stammt. Die in warmem Wasser ja stärkeren Strömungen können eine solche Steigerung doch nur zum kleinen Theile erklären. Dass die Löslichkeit eines einzelnen Stoffes in einem auch nur ähnlichen Maassstabe mit der Temperatur stiege, ist mir an keinem Beispiel bekannt. So wird man zu der Vermuthung geführt, dass die erhöhte Temperatur an sich die Beweglichkeit der Glastheile, die Leichtigkeit des Heraustretens der löslichen Theile vermehre; ein Punkt, der einer eingehenden Erforschung werth ist. Es würde zur Beurtheilung der Frage von Interesse sein, zu wissen, welcher Bestandtheil, ob z. B. das Alkali in seiner Lösung so stark gefördert wird.

8) Einfluss des Schüttelns. Natürlich wird die Auflösung immer durch Schütteln beschleunigt. Dieser Einfluss scheint aber bei nicht zu langen Pausen unerheblich zu sein, wenn das Glas noch nicht lange ausgelaugt ist. Bei den späteren Aufgüssen tritt er meistens stärker hervor. Nach längerer Ruhe bewirkte erneutes Schütteln dann eine im Anfang stark vergrösserte (verdoppelte bis verdreifachte) Lösungsgeschwindigkeit. Das Verhalten stimmt mit der unter 2) oben ausgesprochenen Annahme. Besonders bei schlechtem Glase erschien dieser Einfluss erheblich.

Die Curven durch Formeln auszudrücken würde keinen Zweck haben, einerseits, weil mehrere Stoffe zusammenwirken, dann aber auch, weil bei den feinen Pulvern die wirksame Oberfläche sich doch mit der Zeit ändert.

14. Abhängigkeit der Löslichkeit[1]) im ersten Monat von der chemischen Zusammensetzung des Glases.

Wir wollen die an den Glaspulvern gemachten Beobachtungen (Tab. I, II und III) zuerst übersichtlich und vergleichbar zusammenzustellen suchen.

In Tab. I (p. 598) sind alle Gläser in ihren vier ersten Aufgüssen vergleichbar. Der erste Aufguss bestand aus der 20fachen, die folgenden je aus der 100fachen Wassermenge. Ich theile die erste Zahl durch 5 und addire dazu die drei folgenden. Die Summe heisse K.

In Tab. III (p. 604) finden sich ebenfalls drei Aufgüsse 100:1 von ungefähr gleicher Dauer wie die vorigen. Ich nehme die Summe der drei Schlussleitvermögen von Tab. III, das dritte um $^1/_5$ seines Werthes vergrössert, um dem Aufguss 20:1 ungefähr Rechnung zu tragen. Die Summe ist wieder K.

Die Temperaturen schwanken allerdings nicht viel, da sich aber ein so überraschend grosser Temperatureinfluss herausgestellt hat, so werden die diesbezüglichen Correctionen doch merklich. Ich schätze, dass unter den vorliegenden Umständen 1° mittlere Temperaturerhöhung etwa 10 Proc. Vergrösserung der Lösung bewirkt hätte und corrigire hiernach.

Endlich dürfte es dem Zwecke am besten entsprechen, wenn man auf gleiche Volumina des Glases (d. h. auf gleiche Oberfläche des Pulvers, gleich feines Korn vorausgesetzt), anstatt wie bisher auf gleiches Gewicht bezieht.[2]) Ich reducire auf Glas vom spec. Gewicht 2,5, d. h. wenn eine Glassorte das spec. Gewicht s hat, so multiplicire ich sein K mit $s/2,5$. Bei den gewöhnlichen Gläsern macht das wenig aus.

Ich weiss natürlich, dass diese Correctionen etwas roh sind. Aber da wir nach der Natur des Verfahrens überhaupt nur auf eine Annäherung rechnen dürfen, so schadet das wenig.

---

1) Wenn der kurze Ausdruck Löslichkeit gebraucht wird, so ist zu beachten, dass eigentlich stehen sollte: das durch die Lösung entstehende Leitvermögen. Für die Beurtheilung der gelösten Mengen ist § 15 zuzuziehen.

2) Nur die beiden schwersten Flintgläser Nr. 7 waren bei dem Versuch in entsprechend grösseren Mengen angewandt worden.



Für die drei doppelt beobachteten Pulver Nr. 7, 11 und 12 werden aus den beiden gewonnenen K die Mittel genommen, von denen sich die Einzelwerthe um 19, 9 und 14 Proc. unterscheiden.

Tab. II (p. 599), welche die chemische Zusammensetzung nach Aequivalentverhältnissen ergibt, fasse ich kürzer, indem ich die verwandten Körper zusammennehme, nämlich erstens die Summe A der Aequivalente Alkali (K und Na), zweitens die Summe B der Aequivalente der anderen Metalloxyde (Ca, Ba, Zn bez. Pb und die geringen Mengen Mg oder Al oder Mn). Es soll dann das Verhältniss A/B daneben geschrieben werden. Dass diese Summen das allein maassgebende sind, will ich natürlich nicht behaupten. Um alles Einzelne zu studieren, muss man eben auf Tab. II zurückgehen. Aber bei der grossen Zahl der in den Gläsern enthaltenen Stoffe ist es schwer, über alles Einzelne ein Urtheil zu gewinnen.

Endlich folgt die Kieselsäure und wo sie vorhanden ist die Borsäure. Das nur spurenweise vorkommende Arsen ist weggelassen worden.

Die beiden Gläser ohne Kieselsäure und das Bor-Silicium-Kronglas, welches fast nur Kali, Kieselsäure und Borsäure enthält, sind ausgelassen.[1])

Den Gläsern, welche kein Calcium enthalten, werde ein * beigesetzt. Die Bleigläser will ich besonders aufführen.

(Siehe Tab. IV p. 610).

Sofort übersichtlich ist die Gruppe der Flintgläser. Die Löslichkeit steigt von dem so gut wie unlöslichen schwersten Glase, welches nahezu einfach Bleisilikat, $PbSiO_3$, ist, stetig mit abnehmendem Bleigehalt und dafür eintretendem Gehalt an Alkali und Kieselsäure. Warum das Bleikrystallglas eine

1) Von dem Bor-Siliciumglas sei das auffällige Resultat hervorgehoben, dass dieses Glas zu den wenig löslichen gehört (K = 210), obwohl es neben viel Alkali nur Spuren anderer Metalle enthält. Das Borat-Flintglas im Gegentheil war das löslichste von allen, indem von dem Pulver schliesslich etwa die Hälfte in Lösung gegangen war, während es sehr wenig Alkali, viel anderes Metall, allerdings keine Kieselsäure enthält. Das Phosphatglas ohne Kieselsäure würde sich in seiner Löslichkeit der Reihe der gewöhnlichen Gläser nahe einordnen.

Tabelle IV.

Löslichkeit und Zusammensetzung der Glaspulver nach chemischen Aequivalentverhältnissen.

	Löslichkeit K	Alkali A	Andere Metalle B	$\frac{A}{B}$	SiO_2	B_2O_3
Nr. 19. Spec. Zink-Barium-Kr.	50	7,7	23*	0,3	66	3,3
„ 20. Schwerst. Barium-Kr.	80	3,6	34*	0,1	57	5,4
„ 21. Baryt-Kronglas	130	11,3	14,0*	0,8	71	3,1
„ 22. Gew. Zink-Krongl. . .	130	14,8	12,2*	1,2	72	1,4
„ 4. Gute Flasche	170	13,3	9.6	1,4	77	—
„ 7. Jenaer Normalglas . .	180	14,6	14,8	1,0	69	1,8
„ 10. Englisch Kronglas . .	200	15,2	9,7	1,6	74	1,4
„ 11. Thür. Gl. A a. Gehlberg	220	14,4	9,4	1,5	76	—
„ 12. Böhm. Kaliglas	230	10,3	7,9	1,3	82	—
„ 13. Thür. Glas B	230	18,4	13,4	1,4	68	—
„ 14. Feil's Kronglas	310	17,7	10,4	1,7	71	0,9
„ 15. Thür. Glas C	420	18,8	8,1	2,3	73	—
„ 16. „ „ D	460	18,1	12,9	1,4	69	—
„ 24. Engl. Kron mit Baryt	570	16,4	6,2*	2,6	75	2,4
„ 1. Mittlere Flasche . . .	640	19,8	12,5	1,6	68	—
„ 17. Thür. Glas E	860	19,8	9,2	2,2	71	—
„ 18. „ „ F	2200	21,4	6,2	3,4	72	—
„ 5. Schlechte Flasche . .	2300	21,6	6,3	3,4	72	—
„ 25. Kali-Kronglas	6800	24,8	13,2*	1,9	62	—
Bleigläser:						
Nr. 9. Schwerstes Flintglas .	1	0,0	49*	0,0	51	—
„ 26. Sehr schweres Flint .	9	4,7	30*	0,2	65	—
„ 27. Gewöhnliches Flint . .	100	8,9	20*	0,5	71	—
„ 28. Englisch leicht Flint	130	9,3	14,4*	0,6	76	—
„ 28. Extra leicht Flint . .	190	12,3	9,6*	1,3	78	—
„ 29. Bleikrystallglas	350	11,4	11,6*	1,0	77	—

schlechtere Stellung einnimmt, als das leichteste Flintglas, weiss ich nicht. Nach der chemischen Zusammensetzung könnte nur der verhältnissmässig hohe Gehalt an Kalium statt Natrium als Grund angeführt werden.

Bei den übrigen Gläsern kommen zu vielerlei Momente herein, um alles Einzelne auszuscheiden. Im allgemeinen ordnen dieselben sich einfach nach dem Gehalte an Alkali. Ob zwischen Kalium und Natrium ein Unterschied besteht, lässt sich nicht bestimmt sagen. Nach der verhältnissmässig ungünstigen Stellung des Böhmischen Kaliglases (welche, was die wirklich gelöste Menge betrifft, eigentlich noch erheblich ungünstiger ist; vgl. § 15), dann nach dem unglaublich löslichen Kali-Kronglas, dessen Pulver zu

etwa $^1/_4$ in Lösung geht, endlich nach dem Bleikrystallglas (vgl. oben) ist man versucht, das Kalium für den nachtheiligeren Bestandtheil zu erklären. R. Weber, sowie Mylius sind ebenfalls der Ansicht, dass Natriumgläser haltbarer seien als Kaliumgläser.

Sieht man hiervon ab und fragt nach möglichen Gründen, aus denen z. B. einzelne Gläser eine im Verhältniss zu ihrem Alkaligehalt ungünstige Stellung einnehmen, so findet man bei solchen Gläsern wiederholt einen ungewöhnlich kleinen oder grossen Gehalt an Kieselsäure (oder was dasselbe sagt, viel oder wenig Metall ausser dem Alkali), z. B. bei Nr. 20 und 25, 4 und 12. Es würde hiernach scheinen, als ob ein Gehalt an etwa 72 Aequivalenten SiO_2 auf 100 Aequivalente total der günstigste wäre. Doch deuten die plötzlich auftretenden grossen Löslichkeiten bei Nr. 18 und 5, deren Alkaligehalt doch gegen die vorausgehenden nicht so plötzlich wächst, darauf hin, dass bei solchen weichen Gläsern mit viel Alkali der Kalk nicht so sehr vermindert werden sollte, die Kieselsäure also mit 72 Aequiv. zu hoch gegriffen ist. Zu beachten ist auch, dass hier in den 6 Aequivalenten der anderen Metalloxyde fast 2 Aequivalente Thonerde stecken. Man müsste, um dies alles festzustellen, natürlich an die Stelle einer solchen bunten Auswahl von Gläsern, eine systematische ad hoc zusammengesetzte Gruppe untersuchen.

Denn denkbar wären ja auch andere Einflüsse. Einer der merkwürdigsten würde darin bestehen, dass ausser der chemischen Zusammensetzung auch die Zubereitung, etwa die Temperatur und die Dauer des Zusammenschmelzens wirksam wäre. Die beiden Gläser Nr. 13 und 16 werden von der chemischen Analyse als gleich zusammengesetzt angegeben. Trotzdem findet Nr. 16 sich noch einmal so stark löslich. Zugleich unterscheidet sich das specifische Gewicht recht merklich, indem Nr. 13 um 0,04 dichter ist.[1] Man kann natürlich nach diesem einen Beispiel nichts behaupten, denn ein Zufall hätte ja die Bestimmung des Leitvermögens

1) Eine zweite Probe mit den Gläsern gab D um 70 Proc. löslicher als B. Das hygroskopische Verhalten beider Gläser (Tab. VI) zeigt ebenfalls einen Unterschied in dem oben angezeigten Sinne.

oder auch die chemische Analyse ungewöhnlich stark beeinflussen können. Aber wie gesagt, undenkbar ist die obige Erklärung nicht und specielle Versuche darüber (die mir nicht bekannt sind) würden bei der Wichtigkeit der Frage doch wohl am Platze sein.

Ueber die Einwirkung der Borsäure lässt sich aus der Zusammenstellung kaum etwas ersehen; da sie in erheblichen Mengen fast nur bei den sehr wenig löslichen Sorten vorkommt, so scheint sie unter Umständen günstig zu wirken, was bereits in der Anmerkung zu p. 609 an einem schlagenden Beispiel hervorgehoben worden ist.

15. Einige Angaben über die gelösten Mengen.

Einige Lösungen habe ich, nach sorgfältigem Abgiessen, auch eingedampft; ich bedauere hinterher, dass ich dies nicht öfter gethan habe. Die gefundene, auf einige 100^0 erhitzte Trockensubstanz, in Milligramm/Liter ausgedrückt, ist in Tab. IV neben dem zugehörigen Leitvermögen aufgeführt.

Die Lösung des Kali-Kronglases schmeckte bitter. Alle Glaslösungen (ausgenommen diejenige des Phosphatglases), welche ich darauf untersucht habe, reagirten alkalisch, in Uebereinstimmung mit den früheren Erfahrungen Anderer. Einige Titrirungen mit Dimethylorange ergaben angenäherte Gehalte an Mg-Aequivalenten freien Alkalis im Liter, welche in die letzte Spalte geschrieben sind.

Die eingedampften Rückstände entwickelten mit Salzsäure die aus der Atmosphäre angezogene Kohlensäure, welche die gefundenen Mengen daher auch etwas zu gross ergeben hat. Nur bei dem Bor-Flintglas und dem böhmischen Kaliglas bemerkte man keine Gasentwickelung. Ganz löslich waren die sämmtlichen Rückstände hinterher nicht wieder, natürlich auch nicht in Säure ausser Flusssäure.

Die Lösungen von Nr. 13 und 16 wurden aus Pulvern erhalten, die mehrere Tage in feuchter Luft gelegen hatten.

Dividirt man die im Liter gefundene Menge c durch das Leitvermögen k, so findet man für die schlechten gewöhnlichen Gläser Nr. 18 und 5 und für Kali-Kronglas c/k zwischen 0,4 und 0,5; bis zu 1 hinauf steigt der Werth für

Tabelle V.

Nr.			k	c	$\frac{c}{k}$	
5.	Schlechte Flasche	I. Lös.	1220	610 $\frac{\text{mg}}{\text{l}}$	0,50	alkal. 9; sehr hygr.
		III. „	1360	620	0,46	etwas hygroskopisch
1.	Mittl. Flasche . .	I. „	380	240 „	0,63	alk. 3,5; sehr hygr.
4.	Gute Flasche . .	I. „	127	226 „	1,8	alk. 1,0; etwas hygr.
7.	Jenaer Normalgl.	I. „	135	100 „	0,74	alk. 1,3; etwas hygr.
		III. „	98	70 „	0,72	etwas hygroskopisch
11.	Gehlberger Glas	I. „	150	150 „	1,0	alk. 2,0; etwas hygr.
		III. „	105	84 „	0,8	ziemlich hygr.
12.	Böhm. Kaliglas .	I. „	120	260 „	2,2	alk. 1,4; etwas hygr.
		II. „	54	130 „	2,2	wenig hygroskopisch
13.	Thür. Glas B . .	I. „	106	99 „	0,8	wenig hygroskopisch
16.	„ „ D . .	I. „	170	120 „	0,7	sehr hygroskopisch
18.	„ „ F . .	III. „	530	200 „	0,4	sehr hygroskopisch
25.	Kali-Kronglas . .	I. „	6900	3100 „	0,45	zerfliesslich
		II. „	2400	900 „	0,37	desgl
31.	Bor-Flintglas . .	I. „	1000	5900 „	5,9	wenig hygroskopisch
		II. „	420	1900 „	4,5	

die Gläser Nr. 1, 7, 13, 16 und 11. Das gute Flaschenglas gibt 1,8, böhmisches Kaliglas 2,2, Borglas sogar über 5.[1])

c/k würde für eine Lösung von NaOH = 0,22, von KOH = 0,28, von Na_2SiO_3 = 0,5, von K_2SiO_3 etwa 0,6 werden. Dass schlechte Gläser $c/k < 0{,}5$ geben, deutet auf ungesättigtes Alkali; grössere Werthe mögen sich zunächst mit gelösten Salzen vertragen; solche von 1,8, 2,2 oder gar 5 zwingen zu der Annahme, dass bei dem guten Flaschenglas, dem böhmi-

1) Die beiden grössten Zahlen 5900 und 3100 mg/l für Bor-Flintglas und Kali-Kronglas beziehen sich auf feine Pulver, die 2 Tage lang mit der 20-fachen Wassermenge behandelt worden sind. Die übrigen Gläser wurden 8 Tage mit der 100-fachen Wassermenge behandelt. Unter Annahme der Proportionalität der Concentration mit dem Leitvermögen (§ 10) würde man schätzen, dass bei dem einmaligen Aufguss der 20-fachen Wassermenge, wie oben, Lösungen entstehen würden:

für schlechtes Flaschenglas	von	etwa	1000	mg/l
„ mittleres	„	„	500	„
„ Gehlberger Glas	„	„	300	„
„ Jenaer Glas	„	„	200	„
„ Böhmisches Kaliglas	„	„	800	„

Die gesammten gelösten Mengen würden während des halbjährigen Auslaugens der Pulver (§ 10) in obiger Reihenfolge betragen haben etwa $^1/_6$, $^1/_{20}$, $^1/_{40}$, $^1/_{50}$, $^1/_{12}$ der gesammten Menge. Von Kali-Kronglas etwa reichlich $^1/_4$, von Bor-Flintglas reichlich $^1/_2$. Die Zahlen sind natürlich nur Annäherungen.

schen Kaliglas und dem Borglas Theile hinzutreten, welche zum Leitvermögen nicht viel beitragen. Dies kann bei dem Kaliglas, welches eine enorme Menge von Kieselsäure enthält, kaum etwas anderes sein als ein Ueberschuss der letzteren[1]) und ebenso von Borsäure bei dem Borglas. Dass freie Borsäure schlecht leitet, weiss man.[2])

In dem Gelösten liess der Spectralapparat ausser einer grossen Menge Natrium in den meisten Gläsern, bez. Kalium in Nr. 25, 12 und auch in Nr. 11, endlich Bor in Nr. 31, kaum etwas erkennen. Hatte man nach längerem Glühen in der Reductionsflamme mit Salzsäure befeuchtet, so blitzten wohl die Calciumlinien einen Augenblick auf.

Temperatureinfluss auf das Leitvermögen. Aus dem Temperaturcoëfficienten lässt sich für die Beschaffenheit des gelösten Körpers einiges entnehmen. In Alkalilösungen nämlich beträgt derselbe um 18° 0,019 bis 0,020, in Salzlösungen hat er etwa um 0,006 grössere Werthe.[3]) Nun fand man denselben für die Lösungen der schlechten Gläser Nr. 5, 18, 25 in der That kleiner, als für die besseren Gläser Nr. 7, 10 und 13, wodurch also der Schluss bestätigt wird, dass bei jenen relativ mehr freies Alkali in Lösung ist.

In einzelnen Fällen fand ich so hohe Temperaturcoëfficienten, wie sie sonst überhaupt nicht für verdünnte Lösungen bekannt sind, nämlich bis fast 0,030. Ich habe dann verdünnte Lösungen von Na_2SiO_3 untersucht, welches mit mit SiO_2 übersättigt war, und Zahlen von ähnlich grossem Betrage gefunden. Auf diesen, an sich interessanten Gegenstand werde ich später zurückkommen, sowie auf andere Punkte dieses Paragraphen, dessen Zahlenwerthe einer wiederholten Feststellung unterworfen werden müssen.

Einfluss von Kohlensäure. Das Leitvermögen alkalischer Lösungen muss durch Einführung von ein wenig Kohlensäure verkleinert werden. Man fand letzteren Einfluss fast durchgängig, z. B. bei dem schlechten Glas Nr. 5

---

1) [Mylius u. Förster, auch Pfeiffer nehmen hauptsächlich Alkali in Lösung an. Anm. bei der Correctur.]

2) O. Bock, Wied. Ann. **30**. p. 638. 1887.

3) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**. p. 193. 1879.

bis zu 50 Proc. gehend, bei Gehlberger Glas zu 30 Proc., Normalglas zu 13 Proc., während das böhmische Kaliglas keine Verminderung zeigte. Dies deutet wieder darauf hin, dass man es bei letzterem Glas mit einer für Gläser ungewöhnlichen Zusammensetzung der Lösung zu thun hat.

16. Das Leitvermögen der Lösungen von kieselsaurem Natrium.

Da man das Leitvermögen von gelösten Silikaten nicht kennt, so habe ich wenigstens eine angenäherte Bestimmung für verdünnte Lösungen von Na_2SiO_3 ausgeführt. Unter der Annahme, dass das von Trommsdorff bezogene krystallisirte Präparat (welches sich klar in Wasser löste) die Formel $Na_2SiO_3 + 9H_2O$ hat, wie eine Wasserbestimmung des Präparates nahezu ergab, fand man für Lösungen vom Procentgehalt p bez. der Molecülzahl von m Grammäquivalenten / Liter das Leitvermögen bei 18° $k_{18} \cdot 10^8$ (nicht 10^{10}, so wie sonst in diesem Aufsatze):

p	m	$10^8 . k_{18}$	$10^8 . k/m$
0,00061	0.0001	0,114	114
0,0061	0,001	1,33	133
0,061	0,01	122	122
0,61	0,1	106	106
0,52	0,25	235	94

Der Körper scheint also etwas besser zu leiten als verwandte Salze.[1]) Die anfängliche Depression von k/m theilt er mit sonstigen alkalisch reagirenden Salzen. Auch der Temperaturcoëfficient der Lösung $m = 0,25$ stimmte mit der für die Salze gewöhnlichen Grösse überein.

17. Haltbarkeit der Gläser an der Luft.

In den $1^1/_2$ Jahren, in welchen ich die Gläser beobachten konnte, haben sich die Oberflächen geändert: an den schwersten Flintgläsern und dem Borat-Flintglas durch einen schwachen farbigen Anflug, an dem schwersten Barium-Kronglas durch starke Schuppenbildung, was beides mit der Löslichkeit wohl keinen Zusammenhang hat. Von den anderen

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26. p. 196. 1886.

Gläsern sind es nur die beiden löslichsten, welche Spuren atmosphärischer Einflüsse zeigen: das Kalikronglas ist rauh und dadurch fast undurchsichtig geworden, die schlechteste Glasröhre (Nr. 18) lässt im Inneren kleine Tröpfchen erkennen.

Die Haltbarkeit an der Luft ist also ein Kriterium, welches nur gegen eine ganz ungewöhnlich grosse Löslichkeit gebraucht werden kann.

18. Hygroskopisches Verhalten feiner Glaspulver.

Etwa 1 g frisch zerriebenen Pulvers wurde gewogen, dann in Zimmerluft, unter einer Glocke neben Wasser oder auch wieder im Exsiccator neben gebranntem Kalk aufbewahrt und wieder gewogen. Die von dem ursprünglichen Gewicht an aufgenommene Wassermenge, in Procenten des ersteren, betrug:

Tabelle VI. Hygroskopisches Verhalten und Löslichkeit von Pulvern.

Glaspulver Nr.	12	11	7	13	15	16	1	17	18	5	25
	Böhm. Kaliglas	Thüringer Glas A	Jenaer Normalgl.	Thüringer Glas B	Thüringer Glas C	Thüringer Glas D	Mittlere Fl.	Thüringer Glas E	Thüringer Glas F	Schlechte Fl.	Kali-Kronglas
1 Tag Zimmerluft	+0,1%	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,6
2 T. in feucht. Luft	+2 "	2	2	4	5	5	5	7	9	10	18
½ T. wied. Zimmerl.	+0,2 "	0,2	0,2	0,4	0,9	0,6	1,3	0,8	1,6	1	2
Lösung (Tab. IV)	230	220	180	230	420	460	640	860	2200	2300	6800

Die ersten drei Gläser wurden gleichzeitig behandelt, ebenso die 5 letzten. Die Zimmerluft war etwa zu $^3/_5$ gesättigt.

Die Oberfläche von 1 g Glaspulver von der Ordnung 1 qm angenommen (p. 590), bedeutet 1 Proc. Wasseraufnahme eine Wasserhaut von 0,001 mg/cm². Hiernach sind die Zahlen von derselben Ordnung, wie die von Warburg und Ihmori[1]) gefundenen.

Die genannten Verfasser schliessen gewiss mit Recht, dass lösliche Theile des Glases die Ursache der Wasseranziehung bilden. Hiernach wird die Löslichkeit mit dem hygroskopischen Verhalten einen Zusammenhang haben müssen. In der That, die Gläser, welche das kleinste Leitver-

1) Warburg u. Ihmori, l. c. p. 493.

mögen ihrer Lösungen gaben, sind Nr. 7, 11, 12, 13, 17, 18 sind die schlechtesten Glasröhren, Nr. 5 ist das schlechteste Flaschenglas, Nr. 25 das enorm lösliche Kalikronglas.

Man wird also die muthmaassliche *Löslichkeit eines Glases* genähert dadurch schätzen können, dass man dasselbe *fein zerreibt* und einige Zeit *neben Wasser unter eine Glocke* stellt.

Liess man schlechte Glaspulver noch längere Zeit an der Luft stehen, so nahm das Gewicht weiter zu, z. B. bei Nr. 18 in 6 Tagen bis 0,7 Proc., bei Nr. 25 bis 1,3 Proc., in 12 Tagen bis 2 Proc. Der Exsiccator mit gebranntem Kalk beseitigte dieses Wasser nachher nur zum kleinen Theile. Bei halbstündiger Erwärmung auf etwa 150° aber stellte sich beinahe das anfängliche Gewicht wieder her. Das schlechte Glas F nahm in 8 Tagen unter der Glocke mit Wasser um 33 Proc. zu und hatte nach 3 Tagen an der Luft noch $1^1/_2$ Proc.

18. Die Salzsäureprobe von R. Weber.[1]

Dieses einfache Verfahren beurtheilt die Gläser nach der Stärke des Beschlages, welchen dieselben nach 24 stündigem Aufenthalt in einer Salzsäureatmosphäre aufweisen.

An den Gläsern, welche in Gestalt von Röhren vorlagen, fand sich bei dieser Behandlung ohne Ausnahme ein Beschlag. Derselbe steigerte sich in der Reihenfolge:

Nr. 7 und 11, Jenenser Normalglas und Gehlberger Glas, kaum merkliche Trübung;

Nr. 12, Böhm. Kaliglas, ein wenig stärker;

Nr. 15 und 13, Thüringer Glas C und B unverkennbar;

Nr. 16 und 17, Thüringer Glas D und E sofort augenfällig;

Nr. 18, schlechtes Glas F, ganz trüb geworden.

An Nr. 10 und 14, den beiden Krongläsern, die in dicken Stücken mit kleinen polirten Flächen vorlagen, war schwierig zu beobachten, Nr. 14 schien etwas angelaufen zu sein.

Glasstücke der Flasche von mittlerem Glase Nr. 1 waren sehr wenig, solche der schlechten kleinen Flaschen Nr. 5 dagegen sehr stark beschlagen. Beide Flaschen waren lange gewässert.

---

1) R. Weber, Wied. Ann. **6.** p. 435. 1879; schon früher Dingl. J. **171.** p. 129. 1863.

(Einen kräftigen, von den anderen durch bläuliche Farbe unterschiedenen Beschlag zeigte auch das Bleikrystallglas.)

Auch die Weber'sche Probe gibt also wie die Eosinprobe von Mylius und das hygroskopische Verhalten einen ungefähren Maassstab für die Löslichkeit, denn die letztere wächst ziemlich in derselben Folge wie die Stärke des Beschlages.

19. Glassorten für Libellen.

Die Libellenfrage, die ja theilweise den Anstoss zu der neuerlichen Aufmerksamkeit auf die Glassorten gegeben hat, lässt sich natürlich nicht allein nach der Löslichkeit des Glases beurtheilen. Gerade diejenigen Gläser, welche das Wasser am wenigsten verändern, die schweren Flintgläser, erzeugten einen rauhen Absatz an den Flaschenwänden.

Gar keine Veranlassung scheint für die häufige Verwendung des Bleikrystallglases vorzuliegen. Dasselbe ist nicht unerheblich dauernd löslich und weist sowohl bei der Mylius'schen Eosinprobe, wie bei der Weber'schen Salzsäureprobe besonders starke Veränderungen der Oberfläche auf.

Hr. Mylius meint, im Anschluss an Hrn. Rieth, dass das böhmische Kaliglas die beste Aussicht gebe. Da, wie der Erstere gezeigt hat, für die Aether-Libellen sehr verwickelte Umstände zusammenwirken können, so wird natürlich eine Entscheidung nur in directen Versuchen gefunden werden können. Nach der Löslichkeit im Wasser allein zu urtheilen, sehe ich keinen Grund, aus welchem nicht das Jenaer Normalglas oder gute Thüringer Gläser eine mindestens ebenso gute Aussicht bieten sollten. Ich würde die vorbereiteten Röhren eine längere Zeit hindurch kalt oder vielleicht besser noch mässig warm in destillirtem, öfters erneuerten Wasser auswässern, vor der Füllung ev. nachpoliren und noch einmal vielleicht einen Tag lang kalt wässern.

Auch die stark zinkhaltigen Krongläser Nr. 19 und 22 würden vielleicht eine Probe verdienen.

20. Rückblick.

Es wird zweckmässig sein, von den Eigenschaften der Gläser noch eine, von den vielen Zahlen befreite, übersicht-

liche Zusammenstellung zu geben. Ich will dabei nach den gefundenen Leitvermögen der Lösungen und nach Tab. IV die gelösten Mengen des Glases schätzen, wobei die Zahlen freilich theilweise nur als Annäherungen anzusehen sind.

Wasser von Zimmertemperatur (18°) löst von einer noch ungebrauchten Glasfläche, wenn auf 1 qcm etwa 1 ccm Wasser kommt, zuerst rasch, allmählich langsamer, Mengen, die bei mittlerem Thüringer Glase in den ersten Tagen auf etwa täglich $^1/_{6000}$, nach einigen Monaten auf $^1/_{15\,000}$ mg gelöster Substanz von jedem Quadratcentimeter Oberfläche zu veranschlagen sind. In 100 Tagen wurde zusammen gegen 0,01 mg/qcm gelöst. Heisses Wasser (80°) löste in 20 Stunden bereits etwa den sechsfachen Betrag dieser Gesammtmenge; zwei Drittel hiervon schon in den ersten 7 Stunden.

Für schlechte Flaschen mögen sich diese Mengen fast verzehnfachen, sodass nach längerem Stehen unter obigen Verhältnissen etwa 100 mg/liter gelöst sein mögen. Nach 20stündiger Erwärmung entstand eine Lösung von etwa 500 mg Glassubstanz im Liter.

Es gibt aber auch Glasflaschen, von denen nur etwa $^1/_{100\,000}$ mg/qcm täglich gelöst wird.

Verbessert werden Gläser, wie zu erwarten und wie aus dem früheren folgt, schon durch den längeren Gebrauch mit kaltem Wasser, viel wirksamer aber in höherer Temperatur. Nach 20stündigem Digeriren mit Wasser von 80° erschien die mittlere Glassorte etwa fünfmal weniger löslich. Zeitweilige Erneuerung des Wassers ist hierbei anzurathen.

Behandlung mit Säuren führte ähnliche bessere Beschaffenheit herbei, schien aber keinen Vorzug vor der Behandlung mit heissem Wasser zu bieten.

Die schlechten Gläser liessen sich durch diese Mittel nur sehr unvollkommen verbessern.

Zwischen geblasenen und angeätzten Glasflächen wurde an zwei Beispielen kein wesentlicher Unterschied gefunden.

Fein pulverisirtes Glas gibt theilweise grosse Mengen in Lösung. Mit der 20fachen Wassermenge 1—2 Tage kalt behandelt lieferte Flaschenglas mittlerer Güte Lösungen von 500, schlechtes solche von 1000 mg/liter. Bei den besten derartigen Gläsern geht die Zahl bis 200 hinunter. Noch

etwas weiter bei einigen kalkfreien Glassorten zu optischen Zwecken, während von diesen umgekehrt Kali-Kronglas auf 3000, Bor-Flintglas sogar auf 6000 mg/l stieg. Von schweren Bleisilikat-Flintgläsern löst sich dauernd nur sehr wenig; offenbar gingen aber (vielleicht durch eine Spur Kohlensäure im Wasser vermittelt) Theile in Lösung, die sich bald wieder ausschieden.

Besonders im Anfang findet ein kräftiger Angriff auf die frisch zerriebenen Glaspulver statt. In der ersten Minute löste sich über die Hälfte, in den ersten 2 Tagen durchschnittlich etwa das Doppelte der Lösungsmenge von der ersten Stunde. Je weniger löslich das Glas, desto relativ rascher nimmt im allgemeinen die Löslichkeit mit der Zeit ab. Bei den besten Gläsern, wie Jenaer Normalglas, oder Gehlberger Glas hatte die Auflösung schon nach einem Tage einen recht langsamen Gang angenommen.

Erneuerung des Wassers gibt zunächst immer Veranlassung zu verstärkter Auflösung. Bald aber stellt sich ungefähr der frühere verlangsamte Gang wieder her. Normalglas und Gehlberger Glaspulver mit der 100fachen Wassermenge gaben in der ersten Minute etwa 40, in der ersten Stunde 60, im ersten Tage 90 mg/l, ersteres Pulver etwas weniger, letzteres etwas mehr. Nach einem Monat betrug der Zuwachs täglich nur gegen 2 mg/l. Für böhmisches Kaliglas trat eine derartige Verlangsamung nicht so bald ein.

Die in $^1/_2$ Jahr von der öfter erneuerten 100fachen Wassermenge gelösten Glasmengen betrugen bei den Flaschenglaspulvern zwischen $^1/_{50}$ und $^1/_6$ der ganzen Menge des Glases, bei Kali-Kronglas etwa $^1/_4$, bei kieselsäurefreiem Borflintglas über die Hälfte.

Vermuthlich setzen die gelösten Theile sich zusammen aus Stoffen, die an sich schwer löslich sind, und aus solchen, die an sich leicht löslich, aus dem Glase nur langsam heraustreten.

Auch nach halbjährigem Auslaugen ist die Löslichkeit bei allen Glaspulvern noch nicht beseitigt, bei den schlechteren ist sie grossentheils noch recht erheblich.

Das Gelöst gewesene, eingedampft, war nachher nur zum

Theil leicht löslich. Auch in Säure ausser Flusssäure löste es sich nur theilweise.

Temperatursteigerung beeinflusst die Lösungsgeschwindigkeit beispiellos stark. 10° Erwärmung machte sie im Durchschnitt etwa viermal grösser.

Die Löslichkeit der Glassorten in heissem Wasser ist im allgemeinen um so grösser, je grösser sie in kaltem Wasser ist. Beide Grössen sind aber keineswegs immer einander proportional.

Kieselsaures Natrium hat in verdünnter wässeriger Lösung ein Leitvermögen, welches demjenigen der anderen Natriumsalze nahe kommt, aber etwas grösser ist.

Die Haltbarkeit an der Luft während mässiger Zeiträume ist nur bei schlechten Glassorten als Kriterium der Löslichkeit zu benutzen. Durch die Berührung mit Wasser änderte sich das Aussehen auch stark löslicher Glasflächen nicht.

Das hygroskopische Verhalten von gepulvertem Glase in feuchter Luft dagegen lässt die Löslichkeit einigermaassen schätzen.

Die Salzsäureprobe von R. Weber und die Eosinprobe von Mylius geben für die gewöhnlichen Gläser ebenfalls die grössere oder geringere Löslichkeit zu erkennen.

Die wässerigen Glaslösungen reagirten, wie bekannt, meistens alkalisch. Oft, aber nicht immer, ist der Alkaligehalt als ein Maass für die gelöste Menge zu benutzen. Dasselbe gilt vom electrischen Leitvermögen. Gläser mit viel SiO_2 weichen stark ab. Spectralanalytisch liess sich im Gelösten fast nur Kalium und Natrium bezw. Bor erkennen, Calcium nur spurenweise. Kieselsäure ist natürlich zugegen, unter Umständen, wie bei dem böhmischen Kaliglas, wahrscheinlich in sehr grosser Menge.

Die Löslichkeit der Gläser wächst mit dem Gehalte an Alkali, wie sich am glattesten an einer Gruppe von Flintgläsern zeigte. Vermuthlich wirkt Kalium nachtheiliger als Natrium. Zu wenig, aber auch zu viel Kieselsäure scheint die Löslichkeit zu befördern. Es scheint, dass ein Gehalt von etwa 72 Aequivalenten SiO_2 auf 100 Aequiv. der ganzen Menge, der auch praktisch in den Gläsern den Durchschnitt

bildet (also bei Kalkgläsern z. B. 72 Aequiv. SiO_2 auf 28 Aequiv. K_2O oder $Na_2O + CaO$) am günstigsten wirkt, bei sehr alkalireichen Gläsern wahrscheinlich etwas weniger SiO_2 (d. h. mehr CaO).

Gläser aus Kieselsäure und Borsäure und Alkali ohne Kalk oder einen ähnlichen bindenden Körper können eine geringe Löslichkeit zeigen. Borglas ohne Kieselsäure war enorm löslich.

Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass bei chemisch gleich zusammengesetzten Gläsern die Zubereitung an sich einen Einfluss auf die Löslichkeit ausüben kann. Wenigstens ist dieser Punkt ins Auge zu fassen.

Strassburg, Physikal. Inst., September 1891.

[Anm. bei der Correctur: Die neuesten Resultate von Mylius und Förster, sowie von E. Pfeiffer auf diesem Gebiet habe ich erst nach Absendung des Manuscriptes kennen gelernt und daher nur in einigen nachträglichen Citaten berücksichtigen können.]

II. *Ueber Saitenschwingungen; von O. Krigar-Menzel und A. Raps.*

(Aus den Sitzungsber. der Königl. Preuss. Acad. d. Wiss. zu Berlin. Physikal.-Mathem. Cl., vom 25. Juni 1891; mitgetheilt von den Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. V Fig. 2.)

I. Gestrichene Saiten.

Die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen über die Bewegungsform gestrichener Saiten rühren von v. Helmholtz[1]) her, welcher das Vibrationsmikroskop zu seinen Beobachtungen benutzte. Er gelangte dadurch zur Kenntniss der Schwingungscurven, als deren Typus er die aus zwei geradlinigen Strecken zusammengesetzten Zickzackfiguren erkannte, welche mitunter durch Kräuselungen oder kleinere Zacken modificirt sind. Er gab eine analytische Darstellung der Saitenbewegung, die für den Fall, dass die Saite entweder nahe ihrem Ende oder genau im ersten Knoten eines Partialtones gestrichen wird, den Thatsachen vollkommen entspricht.

Später versuchte Clm. Neumann[2]) eine graphische und mehrere subjective optische Methoden. Endlich hat einer von uns[3]) die v. Helmholtz'schen Beobachtungen mit dem Vibrationsmikroskop fortgesetzt und viele der in der folgenden Arbeit objectiv festgestellten Figuren beobachtet und nachgezeichnet. Da die Arbeit nur als Dissertation gedruckt, also unzugänglich ist, soll auf dieselbe in Folgendem kein Bezug genommen werden.

Die in vorliegender Arbeit angewandte Methode, Saitenschwingungen aufzuzeichnen, ist eine photographische. Das Wesentlichste derselben, die Erzeugung eines scharf begrenzten, sehr stark beleuchteten Punktes der Saite ohne

---

1) v. Helmholtz, Die Lehre von den Tonempfindungen. Braunschweig 1862. 4. Aufl. 1877. p. 137. Beilage VI.

2) C. Neumann, Wien. Ber. 61. II. p. 89. 1870.

3) O. Krigar-Menzel, Ueber die Bewegungen gestrichener Saiten. Inaug.-Diss. Berlin 1888, bei M. Niethe.

jede Belastung derselben wurde bei Gelegenheit eines Versuches mit Hrn. Prof. Kundt aufgefunden.

Spannt man nämlich quer vor einem von hinten stark erleuchteten Spalt[1]) eine Saite aus und entwirft hiervon ein objectives Bild, so erscheint mitten im Spalt ein dunkler Punkt, welcher bei einer Erregung der Saite auf und ab schwingt. Wird nun dieses Spaltbild auf eine, mit photographischem Papier überzogene, gleichförmig schnell umlaufende Trommel geworfen, so entsteht nach der Entwickelung eine Curve (weiss auf schwarzem Grunde), welche die Excursionen eines Saitenpunktes als Function der Zeit darstellt.

Die Versuchsanordnung war die folgende: Der Lichtbogen einer electrischen Lampe (von 22 Ampère) befindet sich im Brennpunkte eines Linsensystems, durch welches ein mikrometrisch verstellbarer Spalt beleuchtet wird. Von diesem entwirft eine zweite Linse (welche noch auf Vorschlag des Hrn. Hartmann angebracht wurde) ein reelles Bild in der Ebene, in welcher die Saite schwingt. Diese Anordnung wirkt ebenso, als ob die Saite sich genau in der Ebene des Spaltes bewege, wodurch ungleich schärfere Bilder entstehen, als wenn ohne Anwendung der zweiten Linse ein directes Bild des Spaltes mit der davor ausgespannten Saite auf dem photographischen Papiere erzeugt würde. Ausserdem kann man hierdurch die Grösse des kleinen Spaltbildes bequem verändern und eine grosse Lichtmenge in demselben vereinigen. Die electrische Lampe ist durch eine Wand von dem Raume, in welchem die photographische Aufnahme erfolgen soll, gänzlich abgeschnitten. Nur kurze Zeit vor dem eigentlichen Versuche wird eine Klappe geöffnet und das reelle Spaltbild auf der Saite entworfen. Dieses Bild wird nun schliesslich durch eine dritte Linsencombination auf eine durch ein Uhrwerk in Rotation versetzte Trommel projicirt. Die Trommel selbst ist zum Schutze gegen fremdes Licht ganz von einem Gehäuse umgeben, durch dessen hintere Thüre sie eingesetzt, bez. entfernt werden kann. In die der

---

1) In anderen Anordnungen wurden Spalte und Spaltbilder auch schon angewandt von L. Hermann, Pflüger's Arch. f. Physiol. 45. p. 582, v. Kries, du Bois Arch. f. Physiol. 1887. p. 254, und E. Bazzi, Cim. (3) 22. p. 155. 1887.

Saite zugekehrte Wand des Gehäuses ist ein Loch eingeschnitten, welches gewöhnlich durch einen electrischen Momentverschluss geschlossen ist. Durch einen Druck auf einen Taster, welcher bequem zur Hand liegt, wird der Verschluss ausgelöst und die Oeffnung des Momentverschlusses schnellt an derjenigen in der vorderen Kastenwand vorbei und lässt so eine kurze Belichtung der Trommel zu. Die Belichtungszeit kann durch Veränderung der Oeffnung im Momentverschlusse beliebig variirt werden, sodass die Trommel gerade während einer Umdrehung Licht erhält. Dicht vor der Trommel war eine Blende angebracht, welche das auf die Trommel geworfene Spaltbild noch eben durchliess. Hierdurch wird störendes Nebenlicht möglichst ausgeschlossen. Eine grosse, gleichförmige Umdrehungsgeschwindigkeit der Trommel wurde dadurch erzielt, dass als Windflügel des Uhrwerks ein kleines Papprädchen verwandt wurde. Dieses erzeugte bald nach der Auslösung des Uhrwerks einen deutlich wahrnehmbaren hohen Ton. Sobald dieser Ton eine constante Höhe angenommen hatte, wurde die Aufnahme gemacht und eine gleichförmige Umdrehungsgeschwindigkeit während der Belichtung erzielt.

Als photographisches Papier wurde das Bromsilber-Gelatine-Papier von Dr. Stolze verwendet, welches eine erstaunliche Empfindlichkeit besitzt. Entwickelt wurde dasselbe mittelst Hydrochinonlösung. Der ganze optische Apparat wurde sorgfältig centrirt und für eine gleichmässige Beleuchtung des Spaltes durch Heben und Senken der electrischen Lampe Sorge getragen. Eine auf der Platte des Momentverschlusses angebrachte Marke gestattete jederzeit die richtige Lage des Spaltbildes zu erkennen. Vor jeder Versuchsreihe wurde die Schärfe des Bildes auf der Trommel geprüft. Zu diesem Zwecke wurde nach Entfernung der Trommel die matte Seite eines gefärbten Glasplättchens genau an die Stelle gebracht, welche das Bild auf der Trommel einnehmen sollte. Auf dieses Glasplättchen wurde dann das Bild des Saitenpunktes scharf eingestellt. Nach jeder Aufnahme wurde die Trommel um ein bestimmtes Stück gehoben und so auf einem Streifen photographischen Papiers etwa 6—8 Aufnahmen gemacht.

Als Saiten wurden zur Erreichung möglichst scharf gezeichneter Figuren sehr dünne Stahldrähte (etwa 0,1 mm Durchmesser) verwandt, welche in einem soliden Holzhalter abstimmbar ausgespannt wurden. Die Länge der Saite war 0,50, bez. 0,80 m. Dicke Saiten und solche aus anderem Material ergeben fast dieselben Resultate. Die Spaltbreite wurde meist gleich der Saitendicke genommen. Selbstverständlich kann jeder Saitenpunkt sowohl beobachtet wie angestrichen werden. Als besonderer Vorzug dieser Methode anderen gegenüber könnte, abgesehen von ihrer Objectivität, noch der Umstand erwähnt werden, dass sie auch unregelmässige Zustände z. B. bei gezupften und geschlagenen Saiten mit gleicher Schärfe wie die regelmässigen, der Beobachtung zugänglich macht; auch ist die Tonhöhe der Saite gleichgültig.

Zur leichteren Auffindung bestimmter Saitenpunkte war unter der Saite ein Maassstab angebracht, welcher die einfachsten rationalen Theilpunkte angab; ausserdem wurden die Beobachtungspunkte für die meisten zu Messungen verwendeten Figuren mit einem Meterstabe bis auf 0,001 der Saitenlänge genau bestimmt.

Für das richtige Treffen der gewünschten Streichstelle stellt sich nach einiger Uebung als bester Führer das Ohr heraus, denn der Klang der Saite ist sehr verschieden und durchaus charakteristisch an verschiedenen Streichstellen. Die Messungen an den einfachsten, der analytischen Zerlegung zugänglichen Figuren wurde mittelst einer Bamberg'schen Theilmaschine ausgeführt.

Bevor wir zur Betrachtung der von uns photographirten Schwingungscurven und der daraus folgenden Form der Bewegung gestrichener Saiten übergehen, wollen wir eine allgemeine zusammenfassende Uebersicht über die Art der möglichen Saitenbewegungen geben und dabei einige Bezeichnungen festsetzen, die uns nachher von Nutzen sein werden.

Jede aufgespannte Saite schwingt unter dem Einfluss einer Dämpfung, die zum allergrössten Theile davon herrührt, dass ihre Endpunkte nicht absolut fest liegen, sondern beim Schwingen deren Lager und die weiter damit zusammenhängenden Körper von verhältnissmässig sehr grosser

Oberfläche mit in Bewegung setzen, wodurch dann erst eine ausgiebige Ableitung der Bewegung in die Luft als Schall entsteht. Soll daher eine gespannte Saite einen stationären Schwingungszustand behalten, wie ihn die gestrichenen Saiten thatsächlich zeigen, so muss das Verlorene durch die Arbeitsleistung einer äusseren Kraft ersetzt werden, und zwar ist dazu nur eine der Saitenbewegung isochrone periodische Kraft befähigt. Einer solchen muss die Wirkung des streichenden Bogens gleich sein. Die Theorie lehrt nun, dass die Eigentöne einer in der beschriebenen Weise gedämpften Saite nicht genau die Reihe der harmonischen Töne darstellen, sondern von denselben abweichen um Grössen, die um so mehr verschwinden, je fester die Enden sind. Bei den Violinsaiten und anderen auf standhaften, festgearbeiteten Haltern ausgespannten Saiten ist dieser Grenzfall soweit erreicht, dass das Ohr den Klang einer gezupften oder geschlagenen Saite — Fälle von frei verlaufenden Schwingungen, bei denen sicher nur die Eigentöne der Saite erklingen — als einen reinen, d. h. aus der Reihe der harmonischen Obertöne zusammengesetzten empfindet. Eine Bestätigung der theoretisch geforderten Abweichung scheinen indessen die Schwingungsfiguren gezupfter Saiten, deren Studium nächstens von uns angegriffen werden soll, zu liefern. Diese Figuren sind nämlich nicht genau periodisch, sondern zeigen von Welle zu Welle langsam fortschreitende Veränderungen, was darauf hindeutet, dass die die Bewegung zusammensetzenden Partialschwingungen nicht genau harmonisch sind. Die Bewegung der gestrichenen Saiten hingegen ist thatsächlich genau periodisch, kann daher nicht aus den freien Eigenschwingungen zusammengesetzt sein. Es genügt aber bekanntlich zur Erzeugung einer starken erzwungenen Schwingung, dass deren Periode einer natürlichen Periode sehr nahe kommt, und einen solchen Fall haben wir hier vor uns.

Es gestattet diese vollkommene Periodicität eine grosse Vereinfachung in der Betrachtung der Bewegung. Denn sobald wir nicht den Verbleib der Energie verfolgen, können wir von der Dämpfung ganz absehen und die gewöhnliche Theorie der Schwingungen von Saiten mit festen Enden anwenden. Die Wirkung des Bogens ist alsdann eine derartige,

dass der angestrichene Saitenpunkt zu einer vorgeschriebenen Bewegung gezwungen ist, deren Periode gleich der der natürlichen Saitenschwingung ist.

Die allgemeinste mögliche Saitenbewegung ist dargestellt durch die Gleichung:

$$y = \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\infty} \mathfrak{A}_{\mathfrak{a}} \sin \mathfrak{a}\pi \frac{x}{l} \cdot \sin \mathfrak{a} n (t - \tau_{\mathfrak{a}}). \tag{1}$$

Hier bedeutet l die Länge der Saite, x den Abstand eines beobachteten Saitenpunktes vom Ende der Saite, y seine Entfernung aus der Ruhelage zur Zeit t, n ist die Zahl der in 2π Secunden ausgeführten Grundtonschwingungen und $\mathfrak{A}_{\mathfrak{a}}$ und $\tau_{\mathfrak{a}}$ sind zwei Reihen von Constanten.

Die photographirten Schwingungscurven geben für einen bestimmten Saitenpunkt x eine graphische Darstellung für y als periodische Function von t, deren Periode T gleich $2\pi/n$ zu setzen ist, um den willkürlichen, von der Drehungsgeschwindigkeit der Trommel abhängigen Abscissen-Maassstab der Figuren auf das allgemeine Zeitmaass zu reduciren. Diese periodischen Functionen von t lassen sich stets als Fourier'sche Reihen darstellen in der Form:

$$y = \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\infty} A_{\mathfrak{a}} \cdot \sin \mathfrak{a} n (t - \tau_{\mathfrak{a}}). \tag{2}$$

Die Coëfficienten $A_{\mathfrak{a}}$ und Phasenconstanten $\tau_{\mathfrak{a}}$ lassen sich — wenigstens in der Idee — stets aus der geometrischen Gestalt der Figuren berechnen, sind also als bekannte Grössen anzusehen, und auf diese Weise gibt die Entwickelung einer einzigen Schwingungsfigur nach Gleichung (2) der allgemeinen Form (1) einen bestimmten Inhalt; die Relation zur Bestimmung der $\mathfrak{A}_{\mathfrak{a}}$ ergibt sich durch Vergleich von (1) und (2) folgendermaassen:

$$A_{\mathfrak{a}} = \mathfrak{A}_{\mathfrak{a}} \cdot \sin \mathfrak{a}\pi \frac{x}{l} \cdot \tag{3}$$

Die Grösse $A_{\mathfrak{a}}$ misst die Amplitude, mit der die $\mathfrak{a}$te Partialschwingung den Punkt x erregt, ihre Grösse wird von der Lage des beobachteten Punktes abhängen, daher kein Maass für die Stärke der Partialschwingung sein. Ein solches haben wir erst in $\mathfrak{A}_{\mathfrak{a}}$; wir wollen daher diese Grösse die Hauptamplitude der $\mathfrak{a}$ten Partialschwingung nennen. Wir

könnten dieselbe als absolute Grösse betrachten, so lange wir die Phasenconstante zur Verfügung haben und einen Zeichenwechsel leicht durch einen Zuschlag von $\pm\pi$ zum Argument des Sinus herstellen können. Der allergrösste Theil der gut gerathenen Figuren ist aber derart, dass bei passend gewähltem Anfangspunkt der Zeit sämmtliche $\tau_\mathfrak{a}$ verschwinden, nur sind wir dann genöthigt zur Herstellung des richtigen Vorzeichens der einzelnen Glieder der Summe die $\mathfrak{A}_\mathfrak{a}$ als algebraische Grössen aufzufassen. Die Hauptamplitude des Grundtones, also $\mathfrak{A}_1$, setzen wir ein für alle Mal positiv an. Dadurch wird der Anfangspunkt der Zeit in denjenigen Augenblick gelegt, in welchem die erste Partialschwingung, allein wirksam gedacht, sämmtliche Saitenpunkte nach der Seite der positiven y hin durch die Ruhelage führt. Zu demselben Zeitpunkt wird auch durch jede andere, einzeln wirkende Partialschwingung die ganze Saite durch die Ruhelage geführt, denn wenn $\sin nt = 0$ ist, so ist auch $\sin \mathfrak{a}nt = 0$. Also wird auch bei der gleichzeitigen Wirkung aller Partialschwingungen die Saite zu diesem Zeitpunkt durch die Nulllage gehen. Durch diese Festsetzung des Vorzeichens von $\mathfrak{A}_1$ sind die Vorzeichen aller Hauptamplituden bestimmt. Nämlich $\mathfrak{A}_\mathfrak{a}$ ist positiv, wenn die $\mathfrak{a}$te Partialschwingung zur Zeit $t = 0$ die Punkte der ersten dritten u. s. w. Partialstrecke in positiver Richtung durch die Ruhelage führt; im entgegengesetzten Falle ist $\mathfrak{A}_\mathfrak{a}$ negativ Man kann den Schwingungsfiguren leicht ansehen, ob sie zu den soeben charakterisirten Bewegungen gehören, bei denen alle $\tau_\mathfrak{a} = 0$ sind, deren Darstellung also die Form hat:

$$(1_a) \qquad y = \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\infty} \mathfrak{A}_\mathfrak{a} \cdot \sin \mathfrak{a}\pi \frac{x}{l} \cdot \sin \mathfrak{a}nt.$$

Die Figuren zeigen in diesem Falle das Charakteristische aller der Curven, bei denen die Ordinate (y) eine ungerade Function der Abscisse (t) ist. Wenn man nämlich das Blatt, auf dem dieselben gezeichnet sind, auf den Kopf stellt, also die Figuren in ihrer eigenen Ebene um zwei Rechte dreht, so bieten dieselben den gleichen Anblick dar, wie vor der Drehung, sie lassen sich ohne weitere Drehung mit den in der ursprünglichen Lage gebliebenen zur Deckung bringen.

Um Figuren dieser Art kurz bezeichnen zu können, wollen wir denselben den Namen „Kehrgleiche Figuren“ beilegen. Ihre analytische Darstellung ist:

$$(2_a) \qquad y = \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\infty} A_{\mathfrak{a}} . \sin \mathfrak{a} n t.$$

Wenn die Schwingungsfigur eines einzigen Saitenpunktes kehrgleich ist, so sind es zugleich alle übrigen.

Wir wollen noch die Figur, welche im Punkte x erscheint, mit derjenigen vergleichen, welche die Bewegung des Punktes $(l - x)$ darstellt. Zwei solche Saitenpunkte, die gleich weit vom Mittelpunkt der Saite abstehen, sollen „symmetrische Punkte“ heissen. Auf Grund der Gleichung (1_a) erkennen wir, dass die Bewegung im Punkte $(l - x)$ gegeben ist durch:

$$y_1 = \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\infty} \left[\mathfrak{A}_{\mathfrak{a}} . \sin \mathfrak{a} \pi \frac{l - x}{l} \right] . \sin \mathfrak{a} n t$$

$$= \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\infty} \left[(-1)^{\mathfrak{a}-1} . \mathfrak{A}_{\mathfrak{a}} \sin \mathfrak{a} \pi \frac{x}{l} \right] . \sin \mathfrak{a} n t.$$

Eine einfache Ueberlegung zeigt, dass die durch diese Gleichung dargestellte Figur das Spiegelbild der im Punkte x auftretenden ist. (Unter Spiegelbild ist natürlich diejenige Figur verstanden, die aus der ursprünglichen durch Vertauschung von rechts und links unter Beibehaltung von oben und unten, oder auch durch Vertauschung von oben und unten, unter Beibehaltung von rechts und links entsteht.) Eine Figur geht ferner in ihr Spiegelbild über, wenn man die Streichstelle in den ihr symmetrischen Punkt verlegt, und endlich auch dann, wenn man ohne Aenderung der Stelle die Richtung des Striches umkehrt. Diese beiden Fälle sind nur logisch verschieden von dem vorher besprochenen und lassen sich auf diesen zurückführen, wenn man bedenkt, dass die beiden Hälften der Saite wesensgleich sind. Es folgt aber daraus, dass zur eindeutigen Bestimmung der Figuren eine bestimmte Richtung des Striches angegeben sein muss. Als solche wurde diejenige angenommen, welche den Bogen in der Richtung der wachsenden y bewegt, also bei unserer Aufstellung des Apparates der Heraufstrich in verticaler

Richtung. Die Figuren sind fast alle bei dieser Strichrichtung erzeugt; das Gegentheil ist sonst ausdrücklich bemerkt. Schliesslich ist in Bezug auf die richtige Auffassung der Figuren zu berücksichtigen, dass das photographische Objectiv umgekehrte Bilder entwirft, dass also beim Steigen des beobachteten Saitenpunktes sein Bild auf der rotirenden Walze sinkt, mithin oben und unten vertauscht ist. Die Richtung der fortschreitenden Zeit in den Figuren ist aber durch den Sinn der Walzendrehung fest bestimmt. Die Photographie gibt also nicht die Schwingungsfigur des beobachteten Saitenpunktes, sondern deren Spiegelbild, sie gibt also direct die Schwingungsfigur des zur Beobachtungsstelle symmetrisch gelegenen Punktes. Bei den photographischen Aufnahmen wurden die Beobachtungspunkte stets auf der vom Objectiv aus gesehen rechten Hälfte der Saite gewählt und ihre Abstände vom rechten Endpunkt gemessen, während die Streichstellen auf der linken Hälfte lagen und vom linken Ende aus gemessen wurden. Da wir nun bei der Auslegung der Figuren an Stelle des wirklich beobachteten Punktes den symmetrisch gelegenen setzen müssen, so denken wir uns einfach beide Abmessungen, sowohl des Beobachtungspunktes x wie der Streichstelle ξ vom linken Ende gemessen.

Wir können nun zur Betrachtung der Figuren selbst übergehen, von denen einige Proben auf der diesem Aufsatz beigefügten Tafel V reproducirt sind. Von besonderem Interesse ist bei der Betrachtung der Figuren das Erkennen der Grösse der einzelnen Hauptamplituden, und man wird gut thun, zum Zweck der Beobachtung einzelner Partialschwingungen die Beobachtungsstelle möglichst in die Mitte eines Schwingungsbauches der betreffenden Partialschwingung zu legen. Für alle ungeradzahligen Componenten empfiehlt sich daher ganz besonders der Mittelpunkt der Saite zur Beobachtung, während ein für alle geradzahligen Componenten zugleich brauchbarer Beobachtungspunkt der Knoten des dritten Tones ist. Man erhält so eine erste Gruppe von Figuren, für die $x = l/2$ ist, während ξ alle möglichen Werthe von etwa $l/20$ bis $l/2$ durchläuft. Eine zweite Gruppe gibt die in $x = l/3$ beobachteten Figuren. Ein dritter Beobachtungspunkt, dessen Figuren von beson-

derem Interesse sind, ist irgend ein dem Ende der Saite möglichst nahe gelegener, weil dieser alle Partialschwingungen zugleich deutlich zeigt, und hier die Amplituden im Vorzeichen mit den Hauptamplituden übereinstimmen. Der einzige Uebelstand dieses Beobachtungspunktes sind die kleinen Excursionen. Dieser Beobachtungspunkt liefert eine dritte Gruppe von Figuren. Ferner wurde eine grosse Reihe von Figuren aufgenommen, für welche $x = \xi$ ist, die also die Bewegung des angestrichenen Punktes selbst zeigen. Diese Figuren, für alle möglichen Saitenpunkte gebildet, geben eine vierte Gruppe, zu der als verwandte Figuren noch die hinzukommen, bei denen ξ in einem Knoten eines mittleren Partialtons, etwa des fünften oder siebenten liegt, während x in einem anderen Knoten desselben Tones liegt. Endlich wurde eine fünfte Gruppe von Figuren beobachtet, bei denen die Streichstelle nahe dem Saitenende lag, wo die Geiger zu streichen pflegen. Ausserdem wurden noch zahlreiche Figuren fixirt, welche sich keiner der fünf Gruppen einreihen.

Bei blosser Betrachtung der Figuren fallen folgende Gesetzmässigkeiten ins Auge. Die Figuren der ersten, zweiten und dritten Gruppe bestätigen ausnahmslos, dass diejenigen Partialschwingungen, welche in der Nähe der Streichstelle einen Knoten haben, besonders stark ausgebildet sind, sodass sie als hohe Wellen von der dem Partialton entsprechenden Anzahl über jeder Periode der Figur lagern. (Bei Bezeichnung der den Knoten naheliegenden Streichstellen ist eine unbestimmt gelassene kleine Grösse ε benützt, deren Werth man sich etwa gleich $^1/_{20}$ denken mag.) Ferner sieht man, dass diejenigen beiden Figuren, die entstehen, wenn man zu beiden Seiten desselben Knotens streicht, sich durch das entgegengesetzte Vorzeichen der Amplitude der stark entwickelten Partialschwingung unterscheiden. Um dieses Vorzeichen beurtheilen zu können, muss man zunächst in den betreffenden Figuren den Anfangspunkt der Zeit unseren Festsetzungen entsprechend bestimmen. Alle Figuren zeigen in jeder Periode eine allgemeine einmalige Hebung und Senkung entsprechend der Grundtonschwingung. Jedem Punkt der Hebung entspricht wegen der Kehrgleichheit ein entgegengesetzt gleich gelegener Punkt der Senkung. In

zweifelhaften Fällen sind der höchste und tiefste Punkt des Linienzuges bestimmt einander zugeordnet. Man verbinde nun einen wohlcharakterisirten Punkt der Senkung mit dem ihm entsprechenden Punkte der der Zeit nach darauf folgenden Hebung durch eine gerade Linie. Der Mittelpunkt dieser Strecke, welcher nothwendig auch ein Punkt der Curve ist, ist dann der gesuchte Anfangspunkt der Zeit. Die stark heraustretende Partialschwingung ist so deutlich in dem Linienzuge zu erkennen, dass man beurtheilen kann, ob sie im Anfangspunkte der Zeit in auf- oder absteigender Richtung durch die Ruhelage führt. Im ersten Falle ist die Amplitude positiv, im zweiten negativ. Um von dieser Amplitude auf die Hauptamplitude zu kommen, benützen wir die Gleichung (3) p. 628, welche für die ungeraden in $x = l/2$ beobachteten Töne gibt:

$\mathfrak{A}_\mathfrak{a} = A_\mathfrak{a} : \sin(\mathfrak{a}\pi/2)$, für die geraden in $x = l/3$ beobachteten Töne aber $\mathfrak{A}_\mathfrak{a} = A_\mathfrak{a} : \sin(\mathfrak{a}\pi/3)$. Aus dem Vorzeichen der hier vorkommenden Sinus ist zu entnehmen, ob $\mathfrak{A}_\mathfrak{a}$ dasselbe oder das entgegengesetzte Zeichen hat, wie die aus der Figur zu erkennende Amplitude $A_\mathfrak{a}$. Bei den Figuren der dritten Gruppe hat $\mathfrak{A}_\mathfrak{a}$ für alle wichtigen Töne bis zum zwölften dasselbe Vorzeichen wie $A_\mathfrak{a}$. Es zeigt sich bei einer Betrachtung der Figuren in dieser Hinsicht als Ergänzung zu dem Gesetz über das starke Heraustreten folgendes Gesetz über das Vorzeichen:

Die stark ausgebildeten $\left\{\begin{matrix}\text{ungeradzahligen}\\ \text{geradzahligen}\end{matrix}\right\}$ Partialschwingungen haben $\left\{\begin{matrix}\text{positive}\\ \text{negative}\end{matrix}\right\}$ Hauptamplituden, wenn die Streichstelle in der ersten, dritten, fünften ... Partialstrecke des starken Tones liegt, dagegen $\left\{\begin{matrix}\text{negative}\\ \text{positive}\end{matrix}\right\}$ Hauptamplituden, wenn die Streichstelle in der zweiten, vierten ... Partialstrecke liegt.

Ein zweites allgemeines Gesetz ist folgendes: Wenn die Streichstelle aus der Nähe eines wichtigeren Knotens in diesen selbst rückt, so tritt eine Unstetigkeit in der Form der Saitenbewegung auf, indem die vorher besonders stark ausgebildete Partialschwingung plötzlich ausfällt, und dadurch

Figuren von ganz anderem Aussehen erscheinen. Die Ausdehnung dieses den Knoten umgebenden Gebietes, innerhalb dessen der Partialton ausfällt, hängt von äusseren Umständen: Klebkraft des Bogens, Geschwindigkeit und Druck gegen die Saite ab, und ist im allgemeinen um so breiter, je wichtiger der Partialton ist, kann indessen unter günstigen Bedingungen bis zum zehnten Tone wahrgenommen werden. In den nahe dem Saitenende beobachteten Figuren der dritten Gruppe kann man das Fehlen der Obertöne beim Anstreichen in deren Knoten analytisch nachweisen. Die in diesen Fällen ($\xi = l/7$, $l/6$, $l/5$, $l/4$, $l/3$, $l/2$) auftretenden treppenförmigen Figuren bestehen aus gleich langen horizontalen Strecken, die durch fast verticale Abhänge mit einander verbunden sind, und so eine regelmässige aufsteigende Treppe bilden, deren Stufenzahl gleich der Ordnungszahl des ausfallenden Tones ist. Auf die höchste Stufe folgt nach einem steilen Abfall wieder die tiefste. (Diese Figuren sind im Vibrationsmikroskop schärfer zu sehen, als auf den Photographien, weil man dort bei der starken Vergrösserung den Beobachtungspunkt näher an das Ende der Saite verlegen kann. Sie sind aber auch hier wenigstens deutlich zu erkennen.) Diese Figuren erlauben nun in dem idealen Grenzfall vollkommen verticaler Abfälle eine sehr einfache analytische Berechnung der Coëfficienten $A_{\mathfrak{a}}$ der Fourier'schen Reihe, als deren Resultat sich die Entwickelung der aufsteigenden Treppe mit μ Stufen folgendermaassen ergibt:

$$y = C \cdot \sum_{\substack{\mathfrak{a}=1 \\ \mathfrak{a} \text{ nicht } = \mu,\, 2\mu,\, 3\mu,\, \ldots\ldots}}^{\infty}{}' \frac{(-1)^{\mathfrak{a}-1}}{\mathfrak{a}} \sin \mathfrak{a}\, n t. \tag{4}$$

Man sieht also, dass die μte, 2μte, 3μte, ... Partialschwingung fehlen. Die Amplituden der übrigen Töne $\pm C/\mathfrak{a}$ lassen eine Bestimmung der relativen Grösse der Hauptamplituden in diesen Fällen zu. Die Beobachtungsstelle x muss so nahe am Saitenende gedacht werden, dass man die x enthaltenden Sinus gleich ihren Arcus setzen kann. Man erhält dann aus Gl. (3):

$$\mathfrak{A}_{\mathfrak{a}} = (-1)^{\mathfrak{a}-1} \frac{C_1}{\mathfrak{a}^2}. \tag{5}$$

Die vorhandenen Hauptamplituden verhalten sich also wie die reciproken Quadrate ihrer Ordnungszahlen; die ungeradzahligen sind positiv, die geradzahligen negativ.

Wir kommen nun zur vierten Gruppe von Figuren, welche die Bewegung des angestrichenen Punktes selbst zeigen, und zwar ergibt sich dabei, dass in allen Fällen eine mögliche und die einfachste vorkommende Saitenbewegung diejenige ist, bei der der angestrichene Saitenpunkt mit constanter Geschwindigkeit aufwärts und plötzlich umkehrend mit ebenfalls constanter, aber grösserer Geschwindigkeit abwärts geht. Der Anblick der dadurch entstehenden Figur ist ein aus zwei Strecken gebildeter Zickzack. Diese regelmässigen Zickzackfiguren wurden sämmtlich gemessen, d. h. es wurde das Verhältniss der Projectionen beider Strecken bestimmt, was nichts anderes ist, als das Verhältniss der zu beiden Theilen der Bewegung gebrauchten Zeiten. In der folgenden Tabelle ist als Resultat der Messungen unter ω das Verhältniss der Projection der kürzeren (absteigenden) Strecke zur Länge der ganzen Periode angegeben, während unter ξ/l das Verhältniss des durch die Streichstelle abgeschnittenen kürzeren Saitenstückes zur Länge der ganzen Saite angeführt ist. Ein Blick auf diese Tabelle lehrt, dass das Verhältniss ω in ganz unregelmässiger Weise wechselt. Nur so lange $\xi/l < 1/7$ ist, kann man beide als gleich ansehen, und ferner auch in den singulären Fällen, wo einer der ersten Knoten $l/6$, $l/5$, $l/4$, $l/3$ angestrichen wird. In allen anderen Fällen ist ω von ξ/l verschieden und zwar stets bedeutend kleiner. Eine regelmässige Grösse hat dieser kleinere Werth von ω noch für die Fälle, dass Knotenpunkte, wie $2/9$, $2/7$, $3/10$, $3/8$, $2/5$, $3/7$, $4/9$ angestrichen werden. Dort ist ω nämlich ein Bruch mit dem gleichen Nenner, aber stets mit dem Zähler 1. An den Stellen endlich, wo ξ/l kein einfacheres rationales Verhältniss ist, ist für ω kein Gesetz zu finden. Der Werth hält sich meistens unterhalb 0,1 oder in der Nähe dieser Grösse. Anhangsweise sind noch ein paar Zickzackfiguren angeführt, welche beim Streichen im ersten Knoten eines Tones in den anderen Knoten desselben Tones erscheinen.

Tabelle.

$\frac{\xi}{l}$	Näherungswerth	ω	Näherungswerth	$\frac{\xi}{l}$	Näherungswerth	ω	Näherungswerth
0,045	—	0,050	—	0,286	$^2/_7$	0,140	$^1/_7$
0,068	—	0,068	—	0,300	$^3/_{10}$	0,110	$^1/_{10}$
0,141	$^1/_7$	0,138	$^1/_7$	0,310	—	0,087	—
0,166	$^1/_6$	0,160	$^1/_6$	0,320	—	0,051	—
0,177	—	0,081	—	0,333	$^1/_3$	0,320	$^1/_3$
0,188	—	0,044	—	0,350	—	0,070	—
0,200	$^1/_5$	0,199	$^1/_5$	0,375	$^3/_8$	0,120	$^1/_8$
0,211	—	0,078	—	0,390	—	0,147	—
0,220	$^2/_9$	0,110	$^1/_9$	0,400	$^2/_5$	0,202	$^1/_5$
0,230	—	0,120	—	0,429	$^3/_7$	0,143	$^1/_7$
0,250	$^1/_4$	0,248	$^1/_4$	0,444	$^4/_9$	0,120	$^1/_9$
0,270	—	0,093	—				

Anhang.

$\frac{\xi}{l}$	Näherungswerth	$\frac{x}{l}$	Näherungswerth	ω	Näherungswerth
0,143	$^1/_7$	0,286	$^2/_7$	0,272	$^2/_7$
0,200	$^1/_5$	0,400	$^2/_5$	0,399	$^2/_5$
0,143	$^1/_7$	0,430	$^3/_7$	0,425	$^3/_7$

Diese Zickzackfiguren lassen eine analytische Zerlegung in Fourier'sche Reihen zu, und zwar ist für den Zickzack vom Verhältniss ω:

$$(6) \qquad y = C \cdot \sum_{\mathfrak{a}=1}^{\infty} \frac{(-1)^{\mathfrak{a}-1}}{\mathfrak{a}^2} \cdot \sin \mathfrak{a} \pi \omega \, . \sin \mathfrak{a} n t.$$

Die Amplituden sind nämlich:

$$A_{\mathfrak{a}} = C \cdot \frac{(-1)^{\mathfrak{a}-1}}{\mathfrak{a}^2} \sin \mathfrak{a} \pi \omega.$$

Wenn dieser Zickzack an der Streichstelle, also im Punkte ξ beobachtet ist, so folgen aus (3) die Hauptamplituden:

$$(6_a) \qquad \mathfrak{A}_{\mathfrak{a}} = C \cdot \frac{(-1)^{\mathfrak{a}-1}}{\mathfrak{a}^2} \cdot \frac{\sin \mathfrak{a} \pi \omega}{\sin \mathfrak{a} \pi \frac{\xi}{l}}.$$

In dieser einen Formel unter Berücksichtigung der in der vorstehenden Tabelle gegebenen zusammengehörigen Werthe von ω und ξ/l, liegt die Bestätigung für sämmtliche Gesetze, die wir aus den complicirteren Figuren der ersten drei Gruppen herausgelesen haben.

Liegt nämlich erstens ξ in der Nähe eines Knotens, sagen wir bei einem Knoten des μten Tones, so sieht man,

dass die im Nenner stehende Grösse $\sin \mathfrak{a}\pi \xi / l$ jedesmal sehr klein wird, sobald $\mathfrak{a}$ gleich μ oder gleich einem Vielfachen von μ ist. Dadurch wird aber der Ausdruck für $\mathfrak{A}_\mathfrak{a}$ sehr gross, denn wenn wir für ω einen Durchschnittswerth etwa $^1/_{12}$ setzen, so bleibt der Zähler $\sin \mathfrak{a}\pi\omega$ für alle wichtigeren Töne ein endlicher positiver Werth. Auch die gefundene Regel über das Vorzeichen findet ihre Bestätigung. Dasselbe wird nämlich bei den ungeradzahligen Hauptamplituden, für welche $(-1)^{\mathfrak{a}-1} = +1$ ist, mit dem Vorzeichen von $\sin \mathfrak{a}\pi\xi / l$ übereinstimmen, bei den geradzahligen aber demselben entgegengesetzt sein. Für die jenseits etwa des zwölften Tones gelegenen Töne würde allerdings der Zähler $\sin \mathfrak{a}\pi\omega$ einen Zeichenwechsel bedingen. Doch sind diese Töne im allgemeinen so schwach entwickelt, dass sie schwer zu controliren sind. Man braucht daher hierin keinen Widerspruch gegen die Erfahrung zu sehen.

Für den Anstrich genau im ersten Knoten eines Tones, sagen wir des μten, hatten wir aus der Tabelle das Gesetz entnommen $\omega = \xi / l$, also $\omega = 1 / \mu$. Für alle nicht durch μ theilbaren $\mathfrak{a}$ folgt somit aus Gl. (6_a):

$$\mathfrak{A}_\mathfrak{a} = C \frac{(-1)^{\mathfrak{a}-1}}{\mathfrak{a}^2}, \quad \mathfrak{a} \text{ nicht } = \mu,\ 2\mu,\ 3\mu \ldots\ldots$$

(Man vergleiche dasselbe Resultat in Gl. (5).)

Für die Amplituden $\mathfrak{A}_\mu, \mathfrak{A}_{2\mu}, \ldots\ldots$ können wir so nichts schliessen, da dieselben die unbestimmte Form $0/0$ annehmen. Aber aus der Gl. (6) folgt direct:

$$A_\mu = A_{2\mu} = A_{3\mu} = \cdots\cdots = 0.$$

In dem Zickzack, den die Streichstelle zeigt, fehlt also die μte Schwingung nebst ihrem Anhang von Vielfachen. Diese werden also durch den Strich nicht erzeugt, könnten also auf der Saite zwar bestehen, müssten aber durch irgend eine Ursache erregt werden, und da wir ausser dem Strich des Bogens keine weitere Ursache annehmen, so werden diese Partialschwingungen eben nicht erregt, und wir haben:

$$\mathfrak{A}_\mu = \mathfrak{A}_{2\mu} = \mathfrak{A}_{3\mu} = \cdots\cdots = 0.$$

In den Fällen, wo die Streichstelle nicht im ersten, sondern in einem der mittleren Knoten (im $i$ten) des μten Tones liegt, fanden wir ω nicht gleich ξ / l, d. h. gleich i / μ, sondern

stets gleich $1/\mu$. Dadurch wird ebenso wie vorher bewirkt, dass die Hauptamplituden der μten u. s. w. Partialschwingungen verschwinden, zugleich aber verhalten sich die vorhandenen Hauptamplituden nicht, wie vorher, sondern es wird das starke Heraustreten derjenigen tieferen Partialtöne erklärt, welche nahe bei diesen mittleren Knoten ebenfalls einen solchen besitzen, wie z. B. des vierten Tones beim Anstrich in $^2/_9$ und $^2/_7$, des dritten Tones bei $^3/_{10}$ und $^3/_8$, des fünften Tones bei $^3/_8$ und $^3/_7$, des zweiten Tones bei $^3/_7$, $^4/_9$ u. s. w.

Wir fanden in der mitgetheilten Tabelle für die Verhältnisse der an der Streichstelle beobachteten Zickzackfiguren eine Uebereinstimmung zwischen ω und ξ/l für kleine Werthe von ξ, also für Streichstellen nahe dem Saitenende, wo die Saiten zum musikalischen Gebrauche gestrichen zu werden pflegen. In diesem Falle zeigen sämmtliche Saitenpunkte geradlinige Zickzacke als Schwingungsfiguren, deren Verhältnisse ω nach genauen Messungen mit dem Verhältnisse x/l übereinstimmen. Es ist auch eine theoretisch abzuleitende Nothwendigkeit, dass alle Saitenpunkte sich in der angegebenen Weise bewegen müssen, sobald nur an einem einzigen irrationalen Punkte x der Saite ein geradliniger Zickzack vom Verhältniss $\omega = x/l$ beobachtet ist. Es ist dieser Fall der Saitenbewegung von Helmholtz vollständig behandelt worden.

Die geradlinigen Zickzacke sind die einfachsten Figuren, welche der vom Bogen angestrichene Saitenpunkt zeigen kann. Dass sie nicht die einzig möglichen sind, zeigen mehrere Figuren der Gruppe IV. Diese sind zwar complicirter, viele unter ihnen sind aber noch kehrgleich und ein grosser Theil derselben so einfach gebildet, dass sie eine Messung und analytische Berechnung der Amplituden zulassen. Die Ergebnisse liefern zwar etwas andere Grössenverhältnisse für die nicht besonders stark entwickelten Partialschwingungen, geben aber dieselben Gesetze über das starke Angeben oder das Ausfallen bestimmter einzelner Töne. Alle diese Figuren zeigen das Gemeinsame, dass sie aus geradlinigen Strecken von nur zwei Richtungen zusammengesetzt sind, von denen die aufsteigende Richtung weniger steil ist. Die absteigende

Strecke dagegen zeigt das Bestreben, möglichst steil zu stehen, und Figuren, in denen diese Strecke nothwendig einen langsameren Abfall haben muss, wie z. B. in den Zickzackfiguren für verhältnissmässig grosses ω, sind sehr schwer zu erhalten.

Es ist nach allem Gesagten klar, dass man sich über die mechanische Wirkung des Bogens in allen Fällen dieselbe Vorstellung machen muss, welche bereits Helmholtz beschrieben hat. Der angestrichene Punkt der Saite klebt an den harzigen Bogenhaaren, wird also mit der constanten Geschwindigkeit des Bogens aufwärts geführt. Diesem Zustande entsprechen die mässig ansteigenden Strecken in den Schwingungsfiguren der Streichstelle. Endlich wird dieser klebende Punkt durch die wachsende Spannung der Saite losgerissen und gleitet unter starker Reibung gegen den Bogen, daher mit einer constanten Maximalgeschwindigkeit abwärts, bis dasselbe Spiel von neuem beginnt. Findet dieser Rückgang ohne weiteren Zwischenfall statt, so haben wir das regelmässige Zickzack mit nur zwei Strecken. Mitunter aber bleibt der Saitenpunkt bei seinem Rückgange noch einmal oder mehrmals haften, wird von neuem ein Stück mitgenommen und reisst dann wieder los, Vorgänge, die auch sonst bei Bewegungen gegen den Widerstand einer klebrigen Reibung vorkommen. Wir haben also den Vorgang so aufzufassen, dass der Bogen dem angestrichenen Punkte eine vorgeschriebene Bewegung ertheilt, bei der eine Kraft disponibel ist, welche wohl hinreicht, um im allgemeinen jede Bewegung des angestrichenen Punktes zu erzwingen, wenn sie auch andere Saitenpunkte in stärkerer Weise bewegen sollte, als gerade die Streichstelle, welche aber doch endlich eine Grenze erreicht, und an gewissen Streichstellen (den wichtigeren Knoten) willkürliche Bewegungen nicht mehr aufrecht zu erhalten vermag, durch welche eine zu heftige Bewegung der übrigen Saitenpunkte erzeugt wird. In diesen Fällen können nur ganz speciell gewählte Schwingungsfiguren der Streichstelle bestehen, im einfachsten Falle nur Zickzacklinien von ganz bestimmten Verhältniss ω, in deren Zerlegung die Partialschwingungen fehlen, welche in der Streichstelle einen Knoten haben. Es kommt dazu noch der Uebelstand, dass

diese geforderten Verhältnisse ω grösser sind, als sie ein gewöhnlicher Bogenstrich liefert; deshalb ist es so schwer, die Saite in einem wichtigen Knoten gut anzustreichen. In den übrigen Fällen irrationaler Streichstellen hingegen scheint es auf die Grösse von ω oder die specielle Gestalt einer complicirten Schwingungsfigur der Streichstelle nicht anzukommen, die dadurch der ganzen Saite ertheilte Bewegung wird in allen Fällen aufrecht erhalten werden können. Wahrscheinlich schwanken alle diese Verhältnisse mit den Elementen der Bogenführung; es werden z. B. mehrfach für dieselbe Streichstelle verschiedene Verhältnisse ω gemessen. Die Saite pflegt aber an solchen Stellen stets gut anzusprechen.

Dass übrigens die Periode der erzwungenen Bewegung des angestrichenen Punktes gleich der natürlichen Periode des Grundtones der Saite ist, kann nicht Wunder nehmen. Denn jeder Theil der durch den Bogen einmal erzwungenen Bewegung wird nach den Gesetzen der fortschreitenden Wellen gegen die Enden der Saite laufen, von dort reflectirt zurückkehren, und bis auf die äusserst geringe, durch die Dämpfung bewirkte Deformation nach Verlauf einer natürlichen Periode in der Streichstelle wieder ankommen, und dieselbe Bewegung reproduciren, die vor einer Periode der Bogen erzeugte, und der Bogen, dessen Bewegung an sich nichts periodisches an sich hat, thut diesmal zu der Bewegung gar nichts hinzu, als dass er durch seinen klebrigen Zwang die Bewegung um ebenso unendlich wenig wieder zuschärft, wie sie durch Dämpfung bei der unvollkommenen Reflexion an den Enden abgestumpft wurde.

Erklärung der Abbildungen.

Die auf Taf. V Fig. 2 wiedergegebenen Schwingungsfiguren wurden aus den 50 cm langen Originalstreifen ausgeschnitten und möglichst getreu durch Lithographie vervielfältigt. Des beschränkten Platzes wegen konnten nur wenige der aufgenommenen Figuren wiedergegeben werden; namentlich haben wir die für die Messungen besonders wich-

tigen Figuren der Gruppen IV und V wegen der Aehnlichkeit des Anblickes auf wenige Proben beschränkt.

Es folgt hier das Verzeichniss und die Charakteristik der mitgetheilten Figuren. Die Nummern entsprechen denen in den Figurentafeln. Die Beobachtungspunkte stehen unter x, die Streichstellen unter ξ; Saitenlänge = 1.

Nr.	x	ξ	Bemerkungen
			Gruppe I.
1.	$1/2$	$1/10$	Geradl. Zz. $\omega = 1/2$
2.	„	$(1+\varepsilon)/5$	$\mathfrak{A}_5$ gross +
3.	„	$(1-\varepsilon)/5$	$\mathfrak{A}_5$ gross —
4.	„	$(2-\varepsilon)/7$	$\mathfrak{A}_7$ gross —
5.	„	$(2+\varepsilon)/7$	$\mathfrak{A}_7$ + und $\mathfrak{A}_3$ +
6.	„	$(1-\varepsilon)/3$	$\mathfrak{A}_3$ gross +
7.	„	$1/3$	$\mathfrak{A}_2 = \mathfrak{A}_3 = \mathfrak{A}_4 = 0$
8.	„	$(1+\varepsilon)/3$	$\mathfrak{A}_3$ gross —
9.	„	$(2-\varepsilon)/5$	$\mathfrak{A}_5$ gross —
10.	„	$(2+\varepsilon)/5$	$\mathfrak{A}_5$ gross +
11.	„	$4/9$	$\mathfrak{A}_7$ —
12.	„	$(1-\varepsilon)/2$	2stufige Treppe
13.	$1/4$	$(1-\varepsilon)/5$	$\mathfrak{A}_5$ gross +
14.	„	$(1+\varepsilon)/5$	$\mathfrak{A}_5$ gross —
15.	„	$(1-\varepsilon)/3$	$\mathfrak{A}_3$ gross +
16.	„	$(1+\varepsilon)/3$	$\mathfrak{A}_2$ +, $\mathfrak{A}_3$ —, $\mathfrak{A}_6$ —
			Gruppe II.
17.	$1/3$	$(1-\varepsilon)/4$	$\mathfrak{A}_4$ gross —
18.	„	$(1+\varepsilon)/4$	$\mathfrak{A}_4$ gross +, $\mathfrak{A}_7$ —
19.	„	$(3-\varepsilon)/8$	$\mathfrak{A}_8$ —
20.	„	$(2-\varepsilon)/5$	$\mathfrak{A}_5$ gross —
21.	„	$(1-\varepsilon)/2$	$\mathfrak{A}_2$ gross —, $\mathfrak{A}_4$ +
22.	„	$1/2$	$\mathfrak{A}_2 = \mathfrak{A}_3 = \mathfrak{A}_4 = 0$
			Gruppe III.
23.	$1/15$	$1/12$	Geradl. Zz. $\omega = 1/15$
24.	„	$(1+\varepsilon)/7$	$\mathfrak{A}_7$ —, $\mathfrak{A}_8$ —
25.	„	$1/6$	6stufige Treppe
26.	„	$(1-\varepsilon)/5$	$\mathfrak{A}_5$ +
27.	„	$1/$[illegible]	5stufige Treppe
28.	„	$(1+\varepsilon)/5$	$\mathfrak{A}_5$ —, $\mathfrak{A}_4$ +
29.	„	$2/9$	$\mathfrak{A}_5$ —, $\mathfrak{A}_4$ —, 9 horizont. Strecken
30.	„	$(1-\varepsilon)/4$	$\mathfrak{A}_8$ gross +
31.	„	$1/4$	4stufige Treppe
32.	„	$(1+\varepsilon)/4$	$\mathfrak{A}_4$ +, $\mathfrak{A}_8$ —
33.	„	$(3-\varepsilon)/11$	$\mathfrak{A}_{11}$ +
34.	$1/15$	$(2-\varepsilon)/7$	$\mathfrak{A}_4$ +, $\mathfrak{A}_7$ —
35.	„	$(1-\varepsilon)/3$	$\mathfrak{A}_3$ +, $\mathfrak{A}_7$ +
36.	„	$1/3$	3stufige Treppe
37.	„	$(1+\varepsilon)/3$	$\mathfrak{A}_3$ —, $\mathfrak{A}_8$ —
38.	„	$(2-\varepsilon)/5$	$\mathfrak{A}_2$ —, $\mathfrak{A}_5$ —, $\mathfrak{A}_8$ +
39.	„	$(3+\varepsilon)/7$	$\mathfrak{A}_2$ —, $\mathfrak{A}_7$ —
40.	„	$(4-\varepsilon)/9$	$\mathfrak{A}_2$ —, $\mathfrak{A}_7$ —, $\mathfrak{A}_9$ —
41.	„	$(4+\varepsilon)/9$	$\mathfrak{A}_2$ —, $\mathfrak{A}_9$ +
			Gruppe IV.
42.		$1/6$	Zz. $\omega = 1/6$
43.		$(1+\varepsilon)/5$	$\omega = 1/13$
44.		$2/9$	$\omega = 1/9$
45.		$1/4$	$\omega = 1/4$
46.		$2/7$	$\omega = 1/7$
47.		$3/10$	$\omega = 1/10$
48.		$(1-\varepsilon)/3$	$\omega = 1/13$
49.		$1/3$	$\omega = 1/3$
50.		$(1+\varepsilon)/3$	$\omega = 1/14$
51.		$2/5$	$\omega = 1/5$
52.		$3/7$	$\omega = 1/7$
53 und 54.			Typen complicirterer Bewegungen der Streichstelle.
			Gruppe IVa.
55.	$3/7$	$1/7$	Einf. Zz. $\omega = 3/7$
56.	$2/7$	$3/7$	Doppelter Zz., $\mathfrak{A}_2$ gross —
57.	$1/7$	$2/7$	Dreifacher Zz. $\mathfrak{A}_3$ gross +
			Gruppe V.
58.	$1/10$	$1/15$	Geradl. Zz. $\omega = 1/10$
59.	$1/7$	„	$\omega = 1/7$
60.	$1/6$	„	$\omega = 1/6$
61.	$1/4$	„	$\omega = 1/4$
62.	$2/7$	„	$\omega = 2/7$
63.	$1/3$	„	$\omega = 1/3$
64.	$1/2$	„	$\omega = 1/2$

III. *Beobachtungen über electrische Entladungen bei einer grossen Influenzmaschine;*
von O. Lehmann.

(Hierzu Taf. VI Fig. 1—8.)

Zur Fortsetzung meiner Untersuchungen über electrische Entladungen in Gasen[1]) veranlasste ich Hrn. Mechaniker O. Leuner in Dresden seine bekannte grosse Töpler'sche Influenzmaschine mit 60 rotirenden Scheiben nach den Vorschlägen von W. Hempel[2]) durch Einschliessen in einen geräumigen Kessel, in welchem die Luft auf die 3—4fache Dichte comprimirt werden konnte, zu bedeutend erhöhter Leistung sowohl hinsichtlich der Menge, wie auch der Spannung der erzeugten Electricität zu befähigen. Die so construirte „Hochdruckinfluenzmaschine" dürfte wohl die mächtigste der bis jetzt gebauten Influenzmaschinen sein und ihre Leistungen entsprachen ganz den gehegten Erwartungen. Leider traten schon nach kurzem Gebrauche einige Mängel der Construction hervor, welche das Arbeiten damit sehr mühsam und zeitraubend machten und schliesslich nöthigten, behufs eingehender Abänderung die Maschine auf längere Zeit ausser Gebrauch zu setzen.

Nachfolgend gebe ich eine kurze Zusammenstellung der vorläufig erhaltenen Resultate.

I. Der electrische Doppelschatten.

Bei geeigneter Entfernung der Electroden einer gewöhnlichen Influenzmaschine erscheint der positive Conductor auf seiner Vorderfläche überzogen mit einer dünnen Schicht von blauem Glimmlicht, während sich auf dem negativen nur ein Lichtpunkt oder sehr kleiner negativer Büschel zeigt. Hält man zwischen die Conductoren einen leitenden Körper, so

---

1) Siehe die Zusammenstellung in O. Lehmann, Molecularphysik Leipzig, W. Engelmann. II. p. 220. 1889.

2) W. Hempel, Wied. Ann. 25. p. 487. 1885.

zeigt sich auf dem positiven Glimmlicht ein eigenthümlich verzerrter Schatten desselben[1]), welchen man sich dadurch entstehend denken kann[2]), dass die von dem Lichtpunkt auf der Kathode ausgehende electrisirte Luft auf ihrem Wege zur Anode durch den schattenwerfenden Körper aufgehalten wird und an diesen ihre Electrisirung abgibt, sodass sie nicht mehr im Stande ist, beim Auftreffen auf die Anode an derselben Glimmentladung einzuleiten. Ist der schattenwerfende Körper isolirt, so tritt die aufgenommene negative Electricität an irgend einem Punkte in Form eines kleinen Lichtpinsels wieder aus, welcher auf der Anode eine entsprechende kleine Glimmlichtscheibe erzeugt. Eine Messingkugel z. B. kann einen ringförmigen Schatten erzeugen, wobei das innere helle Feld das secundäre, das äussere das primäre Glimmlicht ist.

Wie W. Holtz beobachtet hat, kann man die Erscheinung besonders gut und zwar nahezu in gleicher Weise bei beiden Electricitäten beobachten, wenn derjenige Conductor, auf welchem der Schatten entstehen soll, die Form einer Scheibe mit abgerundeten Rändern und dichtem Ueberzug von Seidenzeug erhält, während der andere in Form einer Spitze gestaltet ist.

Verwendet man an Stelle des Seidenüberzuges eine Schicht von Lycopodium, so bleibt beim Abklopfen nach erfolgter Entladung das Lycopodium an den Stellen, welche von Glimmentladung bedeckt waren, haften und es entsteht die sogenannte Kundt'sche Staubfigur, welche dem Wesen nach identisch ist mit der negativen Lichtenberg'schen Figur, bei der die schlechtleitende Seidenschicht durch die Harzoberfläche vertreten ist. Das sehr verschiedene Aussehen der positiven Lichtenberg'schen Figur rührt daher, dass unter den Umständen, unter welchen sie erzeugt wird, statt der Glimmentladung Büschelentladung oder Streifen-

1) Vgl. O. Lehmann, Wied. Ann. **11.** p. 689 (Taf. VI, Fig. 2), 1880; W. Holtz, Exner's Rep. **17.** p. 501. 1880; Righi, Mem. Bologna (4) **2.** p. 555. 1881 u. **3.** p. 461. 1882.

2) Vgl. O. Lehmann, Molecularphysik, **2.** p. 309 u. Wied. Ann. **22.** p. 336. 1884.

entladung[1]) eintritt, wie denn allgemein die Glimmentladung leichter zu erhalten ist bei positiver Scheibe und negativer Spitze oder Kugel, als umgekehrt.

Verschiedene neuere Arbeiten haben zu der Annahme geführt, dass es ganz unmöglich sei, Luft zu electrisiren, dass immer nur der Staub in der Luft electrisch werden könne, welcher wohl unmöglich so grosse Electricitätsmengen zu übertragen vermag, wie sie bei der Glimmentladung (insbesondere bei Ersetzung der Spitze durch einen langen feinen, zur Scheibe parallelen Draht) thatsächlich übertragen werden, man müsste denn geradezu annehmen, dass sich dieser Staub (vielleicht Metallstaub, entstanden durch Zerstäubung der Electrodenoberfläche) ähnlich verhielte wie die Ionen bei der Electrolyse. Der electrische Wind, dessen Geschwindigkeit, wie man durch die Ablenkung fremder Gasstrahlen im Schlierenapparat leicht beobachten kann[2]), eine verhältnissmässig geringe ist, wäre dann aufzufassen als eine indirect durch die Reibung der hindurchschiessenden Staubpartikelchen erzeugte Bewegung des Gases und könnte bei Entstehung der Glimmentladung und der electrischen Schatten keineswegs die Rolle spielen, die oben angenommen wurde.

Schon früher habe ich deshalb versucht, ob es möglich sei, durch Ablenkung des electrischen Windes mit Hülfe eines Luftstroms die Entladung zu stören oder nicht und zwar in dem speciellen Falle der Kundt'schen Staubfigur.[3]) Es ergab sich eine Deformation dieser Figur, wie sie erwartet werden konnte, wenn der mit mässiger Geschwindigkeit von der Kathode zur Anode fortschreitende electrische Wind als Ursache der Glimmentladung auf der Scheibe betrachtet werden konnte.

Mit Hülfe der neuen grossen Influenzmaschine habe ich nun direct die Aenderung der Glimmentladung auf einer Holtz'schen Scheibe beim Hindurchblasen eines kräftigen Luftstromes zwischen den Electroden beobachtet. Zur Erzeugung des Luftstroms diente ein Luftcompressor mit Motor-

1) Vgl. O. Lehmann, Molecularphysik l. c. p. 303, Taf. VI Fig. 1.
2) O. Lehmann, l. c. p. 229, Fig. 421.
3) O. Lehmann, l. c. p. 326, Fig. 515.

betrieb, welcher in einem Windkessel von 0,5 cbm Inhalt die Luft auf 4—8 Atmosphären verdichtete. Als Ausströmungsrohr diente ein gefirnisstes Glasrohr von ca. 10 mm innerer Weite.

Der Erfolg dieser Versuche war ein ganz ähnlicher. Bei mässiger Geschwindigkeit des Luftstroms bildete sich an der Stelle des Eintritts eine Einbuchtung der einen scharfen Kreis von ca. 15 cm Durchmesser bildenden Schicht von Glimmlicht, auf der entgegengesetzten Seite entstand eine entsprechende Hervorragung (Fig. 1). Wurde durch weiteres Aufdrehen des Hahns die Geschwindigkeit vergrössert, so wurden beide Deformationen entsprechend grösser und bei einer bestimmten, sehr grossen Geschwindigkeit bildete sich ein scharfer Schatten des Luftstrahls vom einen Ende der Glimmlichtscheibe bis zum andern. (Fig. 2). Liess man den Luftstrahl nicht mitten durch die Axe des Kegels der Entladungsstrahlen, sondern näher dem Umfang durchtreten, so erschien der Schatten verzerrt, wie Fig. 3 zeigt.

Die Verzerrung war offenbar bedingt durch den divergirenden Verlauf der Bahnen der electrischen Theilchen und musste verschwinden, wenn man diese parallel machte. Ich ersetzte daher die der Scheibe gegenüberstehende Spitze ebenfalls durch eine mit Seide überzogene kleinere Holzscheibe, sodass sich auch auf dieser Electrode statt des Lichtpunktes eine scharf begrenzte kreisförmige Schicht von Glimmlicht ausbildete. Da zeigte sich nun eine Erscheinung, welche ich nicht erwartet hatte und welche auch meines Wissens bis jetzt nicht beobachtet wurde. *Der Schatten des Luftstrahles, sowie jedes anderen schattenwerfenden Körpers, erschien in ganz derselben Weise auf beiden sich gegenüberstehenglimmenden Flächen.* (Fig. 4.)

Während also ein beleuchteter Körper naturgemäss immer nur *einen* Schatten werfen kann, entsteht der electrische Schatten eines zwischen zwei entgegengesetzt electrisch glimmende Flächen gestellten Körpers sowohl auf der einen wie auf der anderen; man kann die Erscheinung also nicht ohne weiteres so auffassen, dass nur das eine Glimmlicht electrische Theilchen aussende, welche hinter dem Körper einen electrischen Schatten erzeugen. Nimmt man aber an,

dass beide Electroden electrischen Wind in gleicher Weise aussenden, so ist gar nicht einzusehen, wie überhaupt ein scharfer deutlicher Schatten entstehen kann, da nach den üblichen Vorstellungsweisen nothwendig die sich begegnenden Ströme von electrischer Luft sich gegenseitig zur Seite drängen und ihre Ladungen während dessen ausgleichen müssen. Einen Ausweg bietet vielleicht folgende Annahme: „Die von beiden leuchtenden Flächen ausgehenden electrischen Theilchen bewegen sich ungehindert aneinander vorbei ähnlich wie die Ionen auf ihrer Wanderung bei der Electrolyse. Sie sind nicht fähig, ihre Ladungen gegenseitig zu neutralisiren, sondern behalten sie bis zum Auftreffen auf die entgegengesetzte Electrode, bezw. auf den schattenwerfenden Körper."

Es sei noch erwähnt, dass die beiden Glimmlichtschichten in ähnlicher Weise gewissermaassen wie durch unsichtbare Fäden miteinander verbunden erscheinen, wie dies auch bei der einfachen Glimmlichtschicht und dem entsprechenden negativen Lichtpinsel schon früher beobachtet worden war [1], so nämlich, dass sich beim Drehen der einen Electrode um ihre Axe die Glimmlichtschicht auf der anderen Electrode mitzudrehen scheint. Der Grund dafür ist zu suchen in ungleichmässiger Beschaffenheit der Electrodenoberfläche, welche dadurch zum Ausdruck kommt, dass jede Glimmlichtschicht ein verzerrtes Abbild der Unregelmässigkeiten der gegenüberstehenden Electrodenfläche darstellt.

Der Durchmesser der Glimmlichtflächen ist ausser vom Abstand der Electroden wesentlich abhängig von der Wirksamkeit der Maschine. Bei Anwendung einer gewöhnlichen Influenzmaschine war er nur etwa $^1/_{10}$—$^1/_6$ von dem bei Anwendung der grossen Maschine.

II. Ausblasen electrischer Funken.

Der electrische Lichtbogen lässt sich bekanntlich ähnlich wie eine Kerzenflamme ausblasen, da das erhitzte Gas welches Träger der Entladung ist, abgekühlt und fortgetrieben wird. Bis zu gewissem Maasse lässt sich auch bei anderen

1) Wright, Sill. Journ. (2) **49.** p. 381. 1845. Varley, Proc. Roy. Soc. **19.** p. 236. 1871. Feddersen, Pogg. Ann. Jubelbd. p. 465. 1874.

Entladungsarten, wohl aus gleichem Grunde ein Einfluss der Luftströmungen beobachten, wie z. B. bei dem eben beschriebenen doppelten Glimmen, welches, wenn sich die Glimmlichtschichten in der Mitte der Electrodenscheiben befinden und relativ geringe Ausdehnung haben, sehr leicht durch einen schwachen Hauch, welcher beide Electrodenflächen trifft (nicht wie der oben erwähnte Luftstrahl frei durch den Zwischenraum hindurchgeht) gegen den Rand der Scheiben hingeblasen werden kann. Es lischt dabei allerdings nicht aus, sondern verwandelt sich bei genügender Stärke des Luftstromes in Büschel- oder Streifenentladung.

Auf die langen, glänzenden, blitzartigen Funken einer Influenzmaschine sollte nach den herrschenden Vorstellungen ein Luftstrom völlig ohne Einfluss sein, da die Dauer derselben so gering ist, dass dagegen die Geschwindigkeit der bewegten Luft nicht in Betracht kommt.

Mittelst des oben erwähnten Luftcompressors habe ich nun bei Luftstrahlen, wie sie bei einem Druck im Windkessel von 5—8 Atmosph. austraten, nichtsdestoweniger einen Einfluss, wenigstens bei möglichst langen, nahezu der möglichen Schlagweite entsprechenden Funken beobachten können. *Wurde der Luftstrahl dicht an der Oberfläche der positiven Electrode vorbeigeleitet, so wurde der Funkenstrom sofort unterbrochen* und erst im Momente, in welchem der Luftstrom abgestellt wurde, trat er von neuem auf. Während der Dauer des Luftstromes konnte man sogar die Electroden einander erheblich nähern, ohne dass Funkenbildung eintrat. Der Uebergang der Electricität erfolgte dann ausschliesslich durch Büschel- oder Streifenentladung. Im ganzen übrigen Verlaufe, insbesondere auch in der Nähe der Kathode, zeigten sich die Funken ganz unempfindlich gegen den Luftstrom, man konnte nicht einmal eine Ausbiegung der Bahn wahrnehmen.

Letzteres war dagegen sehr deutlich zu beobachten, wenn in die Leitung eine feuchte Schnur oder eine Drahtspirale mit wohl isolirten Windungen (blanker Messingdraht in einem mit Mineralöl gefüllten grossen Steinguttrog) eingeschaltet wurde. In beiden Fällen nahmen die Funken eine mehr röthliche Farbe an und wurden an der vom Luftstrom ge-

troffenen Stelle ausgebogen. Im ersten Fall trat eine flammenartige Verbreiterung ein, im anderen eine Zertheilung in viele, in regelmässigen Abständen einander folgende Lichtstreifen (Fig. 5), indem offenbar die ursprünglich einfache Entladung durch die Selbstinduction in der Spirale in eine grössere Zahl in regelmässigen Intervallen aufeinander folgende Partialentladungen zerlegt wurde.

Die erwähnte Empfindlichkeit der hellen Funken an der Anode dürfte wohl auf eine der Funkenbildung vorhergehende nicht wahrnehmbare Glimm- oder Büschelentladung zurückzuführen sein, welche durch den Luftstrom so sehr begünstigt wird, dass die erforderliche Spannung nicht mehr erreicht wird.

Um den Einfluss des Luftstromes auf die Büschelentladung zu prüfen, wandte ich als Anode eine Nähnadel, als Kathode eine grosse mit Seide überzogene Holzscheibe an.

Die beobachteten Erscheinungen lassen sich dahin zusammenfassen, dass der Luftstrahl gewissermaassen ein Loch durch den Büschel bohrt, oder *dass sich die Aeste des Büschels um den Luftstrahl herumbiegen.* Es erscheint dies dadurch erklärlich, dass bei den angewandten hohen Drucken der Strahl aus verdichteter Luft besteht, für welche das Entladungspotentialgefälle ein grösseres ist. Trifft der Strahl auf die Anode, so wird hinter derselben durch die bekannte (z. B. beim Zerstäuber benutzte) Saugwirkung ein gewisser Grad von Verdünnung erzeugt, welcher die Entladung begünstigt. Hierdurch entstanden Formen, welche zuweilen an die sonderbaren Lichtgebilde im Innern stark evacuirter Geissler'scher Röhren erinnerten. Es scheint mir nicht unmöglich, dass dort thatsächlich die Verdichtungen und Verdünnungen, welche durch den die Entladung begleitenden electrischen Wind (im Innern der Röhre) hervorgebracht werden, die Form jener Lichtgebilde wesentlich mit bestimmen.

Wurden die Conductoren der Influenzmaschine mit grösseren Leydnerflaschen verbunden, so gelang das Ausblasen der Funken erheblich weniger gut und bei genügender Capacität gar nicht mehr.

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur leitete

ich den Luftstrom durch ein glühendes, etwa 4 m langes Eisenrohr, wodurch er genügend Wärme aufnahm, um einen entgegengehaltenen Holzspahn zu verkohlen. Die Wirkung war dieselbe. Bei Anwendung einer positiven Kugel und einer negativen Spitze wurde die Funkenentladung ausgelöscht und es trat Glimmentladung ein, indem sich die Kugel auf der von dem Luftstrahl getroffenen Stelle mit dichtem Glimmlicht bedeckte, während die negative Spitze einen kleinen Lichtpinsel aussandte. Beim Zusammenschieben der Electroden vereinigte sich letzterer mit dem Glimmlicht auf der positiven Kugel zu einer zusammenhängenden Lichtmasse, welche mit breiter Basis auf der Anode ruhte, mit kleiner auf der Kathode und sehr viel Aehnlichkeit mit der Lichtmasse zeigte, welche die Kohlenspitzen einer electrischen Lampe verbindet, wenn dieselben weit auseinander gezogen werden.

Bei Umkehrung der Pole gelang der Versuch nicht, vielmehr traten auch bei geringer Distanz Funken auf, welche nur durch den Luftstrom in viele einzelne Fäden aufgelöst wurden.

Bei Anwendung kalter statt heisser Luft bogen sich die Funken um den Luftstrahl herum.

Richtete man den Strom heisser Luft auf die Nadelspitze, so wurde der dort sich bildende Metalldampf in Form einer langen gelblichen Flamme weggeblasen, ähnlich wie die sogenannte Lichthülle bei Inductionsfunken, während die Funken selbst ungeändert blieben. Wie gross der Einfluss heisser Luft auf die Bildung des positiven Glimmlichtes ist, konnte auch durch folgenden Versuch erkannt werden. Als positive Electrode wurde ein grosses, mit glühenden Holzkohlen gefülltes Kohlenbecken gebraucht, als negative eine kleine Messingkugel. Trotz kräftigster Wirkung einer Influenzmaschine kam es nicht mehr zur Bildung von Funken, vielmehr wurde die ganze erzeugte Electricitätsmenge durch Glimmentladung entladen unter Bildung eines heftigen von der Kathode ausgehenden electrischen Windes, welcher das Kohlenfeuer, ähnlich wie Gebläsewind, lebhaft anfachte. Beim Wechsel der Pole wurden dagegen gewöhnliche, nur verhältnissmässig sehr lange blitzartige Funken erhalten,

welche von der Messingkugel durch das Feuer auf die Kohlen[1]) überschlugen.

III. Die Wirkung der Selbstinduction bei electrischen Entladungen.

Befindet sich in dem Schliessungskreise einer Quelle hochgespannter Electricität eine Funkenstrecke, so tritt bei der plötzlichen Unterbrechung des Stromes im Momente des Erlöschens des Funkens eine sehr kräftige Selbstinduction ein, welche (auch bei Abwesenheit einer Drahtspirale) eine wesentlich höhere Spannung erzeugen kann als diejenige, welche von der Electricitätsquelle geliefert wird. Im Gegensatze zur Selbstinduction bei niederer Spannung und grosser Stromstärke, wobei man wegen der durch die Bildung des Lichtbogens an der Unterbrechungsstelle bedingten geringen Geschwindigkeit der Ausbildung des Extrastromes halber annehmen kann, dass die hohe Spannung[2]) der Selbstinduction an allen Punkten des Schliessungskreises gleichzeitig auftritt, ist hier anzunehmen, dass sie sich zunächst an der Funkenstelle ausbildet und von da nach beiden Seiten mit einer Geschwindigkeit annähernd gleich der des Lichtes fortschreitet. Befindet sich also beispielsweise die Funkenstrecke vor der einen Electrode einer Geissler'schen Röhre, so wird die eine Stromwelle unmittelbar in diese eintreten, während die andere zunächst den Generator der Electricität (etwa eine Influenzmaschine) durchlaufen muss und sich dort abschwächt oder völlig verliert. Man erkennt somit, dass eine einseitig eingeschaltete Funkenstrecke schon einzig der Selbstinduction wegen an der betreffenden Electrode die Stromintensität erhöhen muss, wie ich es früher aus anderen

---

1) Dass Holzkohle im glühenden Zustande ein guter Leiter wird, kann man leicht mit dem Strome einer grossen Accumulatorenbatterie (wie sie zu electrischer Beleuchtung dient) zeigen. Bringt man die Poldrähte nebeneinander auf ein grosses kaltes Stück Holzkohle und erzeugt einen Lichtbogen, so kann man sie sehr weit auf der Kohle auseinanderziehen, da die zwischen befindliche Kohle glühend wird und die Leitung des Stromes übernimmt.

2) In diesem Falle aus gleichem Grunde nur bei Anwesenheit einer Drahtspirale auftretend.



Gründen vermuthete.[1]) Einige Versuche mit der grossen Influenzmaschine zeigten diese Wirkung sehr auffällig.

Zwischen zwei mit Seide überzogenen Scheiben wurde das oben beschriebene Doppelglimmen hergestellt. Schaltete man nun vor der positiven Scheibe eine kleine Funkenstrecke ein, so ging sofort die Entladung in Büschelentladung über derart, dass aus allen Poren des Seidenzeuges nahezu parallele Büschelstrahlen hervortraten, welche sich bis gegen die andere Electrode hin erstreckten.

Wurde der eine Conductor der Influenzmaschine mit einem ca. 3 m langen, mit Stanniol belegten Brett verbunden, der andere mit einem in etwa 15 cm Entfernung parallel dazu ausgespannten feinen Draht, so zeigte sich letzterer längs seiner ganzen Oberfläche mit Glimmlicht bedeckt, welches, wenn die Electrisirung positiv war, eine völlig zusammenhängende Hülle bildete, im entgegengesetzten Falle dagegen sich aus dicht aneinandergereihten Lichtpunkten zusammensetzte. Brachte man nun eine Nebenschliessung mit einer ca. 2 cm langen Funkenstrecke an, so änderte sich die Entladung sofort sehr auffällig. *War der Draht negativ, so besetzte er sich ringsum seiner ganzen Länge nach gleichmässig mit langen Büschelstrahlen (Fig. 6), war er positiv, so entstanden keine Büschel, dagegen kam er in sehr lebhafte Transversalschwingungen* offenbar infolge der wechselnden electrostatischen Anziehung durch das Brett, wobei das momentane Aufleuchten (Glimmen) in regelmässigen kleinen Intervallen sehr schön die aufeinanderfolgenden Schwingungszustände zur Anschauung brachte, wie Fig. 7 andeutet.

In welcher Weise die Wirkung der Selbstinduction hervortritt, ist selbstverständlich in erster Linie abhängig von dem Verlauf der Funkenentladung in der Funkenstrecke. Man konnte dies sehr gut erkennen, wenn die Conductoren der Influenzmaschine mit zwei grossen Leydener Flaschen verbunden wurden, deren äussere Belegungen durch einen Draht miteinander in Verbindung standen. Wurde letzterem eine kleine Rolle Guttapercha-Kupferdraht genähert, deren Enden etwa 2—3 cm voneinander abstanden, so sprangen

1) O. Lehmann, Molecularphysik 2. p. 256. 1889 u. Wied. Ann. 22. p. 311. 1884.

zwischen diesen Funken über in gleichem Takte, wie zwischen den Conductoren der Maschine. Liess man zwischen letzteren einen starken Luftstrom hindurchgehen, so folgten sich die Funken etwas langsamer und der Knall war lauter, die Länge der Inductionsfunken blieb aber ungeändert. Ersetzte man den kalten Luftstrom durch einen heissen, so wurde die Schlagweite der Inductionsfunken erheblich reducirt. Brachte man gar eine Flamme zwischen die Conductoren, so erschien die Induction fast völlig aufgehoben.

In ähnlicher Weise mag die durch den Funken selbst erzeugte Wärme wirken. Vergrössert man die Capacität der angewandten Flaschen, so steigt zunächst die Schlagweite der Inductionsfunken bis zu einem Maximum, nimmt dann wieder ganz beträchtlich ab, sodass also die vermehrte Stromintensität durch die verminderte Schnelligkeit der Oeffnung des Stromes wirkungslos gemacht wird.

IV. Das Leuchten electrodenloser Röhren durch Influenz und Induction.

Zur Bestimmung des Entladungspotentialgefälles benutzte ich früher[1]) electrodenlose Röhren oder Kugeln, welche einem Conductor soweit genähert wurden, bis beim plötzlichen Entladen desselben das verdünnte Gas im Inneren des Gefässes zum Leuchten kam. Dieses Leuchten wurde als Folge der Influenz aufgefasst, derart, dass beim Laden des Conductors allmähliche Scheidung der Electricitäten im Inneren der Röhre eintrat, beim plötzlichen Entladen Wiedervereinigung unter Lichtentwickelung. Bei der grossen Schnelligkeit der Entladung in der Funkenstrecke erscheint es nun wohl möglich, dass auch direct durch Induction ein Leuchten solcher Röhren eintreten kann, wie es schon Hittorf nachzuweisen versuchte. Da mir Hittorf's Versuche nicht ganz beweisend schienen[2]), benutzte ich die eben erwähnte Anordnung von zwei Leydener Flaschen zu weiteren Untersuchungen. Der die äusseren Belege *A*, *B* (Fig. 8) verbindende Draht wurde durchschnitten und die Enden (*a*, *b*) soweit voneinander entfernt, dass keine Funken übersprangen. Nun wurde eine

1) O. Lehmann, Molecularphysik **2.** p. 231.

2) O. Lehmann, l. c. p. 236. 1889. Vgl. ferner: Föppl, Wied. Ann. **33.** 492. 1888.



evacuirte Uranglaskugel (c) an einem isolirenden Griff an verschiedene Stellen der Drähte gebracht, während zwischen den Conductoren (C, D) beständig Funken überschlugen. Der Erfolg war der erwartete. Die Kugel leuchtete auf, um so heller, je näher dem Ende und am hellsten zwischen den beiden Drahtenden. Aus der verschiedenen Beschaffenheit des Lichtes an beiden Drähten war ersichtlich, dass es sich um Entladungen von bestimmter Richtung handelte.

Wurde eine ringförmig in sich geschlossene Röhre (dd) zwischen die beiden entsprechend halbkreisförmig gebogenen Drähte gelegt, so leuchtete sie nur schwach. Wurden nun aber die Drahtenden a, b metallisch verbunden, so hörte das Leuchten der Uranglaskugeln sofort völlig auf, die kreisförmige Röhre dagegen erstrahlte in sehr hellem weissen Lichte. Es ist klar, dass dieses Licht durch Induction, nicht durch Influenz erzeugt sein musste, denn letztere war im ersten Falle stärker, das Leuchten dagegen schwächer.

Wurde statt der einen Drahtschleife eine aus etwa 50 Windungen Guttapercha-Kupferdraht bestehende Spirale zur Verbindung der äusseren Flaschenbelege benutzt und die ringförmige Röhre durch eine spiralförmige von etwa 25 cm Windungsdurchmesser mit 10 Windungen, so war das durch Induction erzeugte Licht ausserordentlich intensiv und erfüllte die ganze (in sich zurücklaufende) Röhre, wenn diese der Drahtspirale hinreichend genähert war. Wurde sie in grösseren Abstand gebracht, so wurden nur die nächsten Windungen leuchtend. Hieraus geht hervor, dass es nicht etwa nöthig ist, dass die Röhre in sich selbst zurücklaufe, wenn sie durch Induction leuchtend werden soll, *dass es vielmehr zur Erzeugung der leuchtenden Entladung völlig ausreicht, wenn an der betreffenden Stelle die inducirte electromotorische Kraft gleich dem Entladungspotentialgefälle ist.* Vielleicht ist hiermit ein neues Mittel gegeben, das letztere zu bestimmen.[1])

Karlsruhe, den 14. Sept. 1891.

1) In einem beliebigen Dielectricum, z. B. der Glaswand der Röhre, kann die inducirte electromotorische Kraft nur dielectrische Verschiebung hervorrufen. Insofern diese aber selbst wieder inducirend wirkt, können möglicherweise Störungen eintreten. Vgl. übrigens G. Jaumann, Sitzb. d. Wien. Ak. **97.** IIa. 765. 1888.



IV. *Ueber eine neue Methode zur Bestimmung von Dielectricitätsconstanten;*
von A. Elsas.

(Hierzu Taf. VI Fig. 9–10.)

In einer von Hrn. H. F. Weber angeregten Promotionsarbeit hat Hr. A. Palaz gezeigt, dass sich die Capacitäten zweier Condensatoren vergleichen und folglich die Dielectricitätsconstanten von Isolatoren messen lassen, indem man in der Wheatstone-Kirchhoff'schen Brückencombination zwei aneinanderstossende Zweige aus den Condensatoren nebst den nöthigen Verbindungsdrähten, die beiden anderen Zweige aus inductionsfreien metallischen Widerständen bestehen lässt, als Stromquelle eine Inductionsrolle benutzt und mittelst des Telephons das Verschwinden des Stromes in der Brücke beobachtet.[1])

Eine neue Anwendung des Telephons bei der Bestimmung von Dielectricitätsconstanten hat Hr. A. Winkelmann bekannt gemacht.[2]) Zwei Plattencondensatoren, welche eine Platte gemeinsam haben, also aus drei parallelen Platten bestehen, werden bei dieser Methode durch Verschieben einer Platte gleich gemacht. Die beiden Condensatoren gemeinsame mittlere Platte wird mit dem einen Pol eines Inductoriums verbunden, dessen anderer Pol mit der Erde verbunden ist, während an die Endplatten ein Telephon angeschlossen wird, dessen Schweigen anzeigt, dass die Condensatoren gleiche Ladungen erhalten und folglich gleiche Capacität besitzen.

Bei der Bestimmung des specifischen Inductionsvermögens eines festen, in Plattenform vorliegenden Körpers bringt Winkelmann die dielectrische Platte zwischen das eine Plattenpaar des Doppelcondensators, gleicht ab und misst so-

---

1) A. Palaz, Recherches expérimentales sur la capacité inductive spécifique de quelques diélectriques. 1886. (Züricher Dissertation).

2) A. Winkelmann, Wied. Ann. 38. p. 161. 1889.

dann die Verschiebung, welche man nach Fortnahme des zu untersuchenden Isolators der einen äusseren Condensatorplatte geben muss, um nochmals die Abgleichung zu erreichen.

Aus der Verschiebung x der Condensatorplatte und der Dicke d der dielectrischen Platte leitet sich die Dielectricitätsconstante D folgendermaassen ab. Ausser der dielectrischen Zwischenschicht enthält der Condensator, in welchem sich diese befindet, nach der ersten Abgleichung noch eine Luftschicht, deren Dicke δ sei. Da die dielectrische Platte einer Luftschicht von der Dicke d/D äquivalent ist, würde also eine Luftschicht von der Dicke $\delta + d/D$ dem anderen Condensator das Gleichgewicht halten; nach dem Herausnehmen des festen Isolators wird dies Gleichgewicht aber bewirkt durch eine Luftschicht, deren Dicke $\delta + d - x$ ist, woraus folgt, dass $d/D = d - x$ sein muss und dass die Dielectricitätsconstante $D = d/(d - x)$ ist. Wir haben hierbei angenommen, dass die äussere Platte desjenigen Condensators verschoben wurde, in welchem sich der feste Isolator befand, dass also der andere Condensator unverändert blieb.

Zur Ermittelung der Dielectricitätsconstanten von Flüssigkeiten bringt Winkelmann einen geeigneten parallelepipedischen Glastrog zwischen die Platten des einen Condensators. Ist d die Dicke der Luftschicht zwischen den Glasplatten, die durch directe Messungen zu ermitteln ist, so muss der Abstand der Condensatorplatten nach Einfüllung der Flüssigkeit um eine solche Grösse verändert werden, dass $d/D + x = d$ wird, wenn wieder die Abgleichung erreicht werden soll. Somit hat man wieder die Formel $D = d/(d - x)$ für die Dielectricitätsconstante. Wegen der Durchbiegung, welche die Glasplatten des Troges durch den Flüssigkeitsdruck erleiden, darf indessen die Dicke der Flüssigkeitsschicht nicht gleich der Dicke der Luftschicht des leeren Troges gesetzt werden; dadurch wird es nöthig, eine Correction zu ermitteln, was als ein Uebelstand betrachtet werden muss.

Die von Palaz angewandte Methode gestattet die Benutzung eines metallischen Gefässes als Condensator, welches so gestaltet werden kann, dass eine Formveränderung durch den Druck der Flüssigkeit nicht stattfindet. Palaz bildete

den Condensator aus zwei unten geschlossenen Messingcylindern von verschiedenem Durchmesser, von denen der engere in den weiteren gestellt wurde, natürlich unter Verhinderung der Berührung, was durch passend angebrachte Hartgummistückchen bewirkt wurde. Die Capacität C_1 des von beiden Cylindern gebildeten Luftcondensators wird zunächst mit der Capacität C eines Hülfscondensators verglichen. Das Telephon schweigt, wenn die Capacitäten C_1 und C sich umgekehrt verhalten wie die Widerstände W_1 und W. Füllt man dann das Condensatorgefäss mit der dielectrischen Flüssigkeit, wodurch seine Capacität $C_1 D$ wird, so ergibt eine neue Vergleichung mit dem Hülfscondensator die Gleichung $C : C_1 D = W_2 : W$, und es ist demnach die Dielectricitätsconstante $D = W_1 / W_2$.

Somit ist das Verfahren im Princip sehr einfach; jedoch bringt es praktische Schwierigkeiten mit sich, dass die Widerstände nicht so klein sein dürfen, wie man sie bei den zu Widerstandsbestimmungen dienenden Messdrähten gewöhnlich anwendet, und dass sie vollkommen inductionsfrei sein müssen, was selbst bifilar gewickelte Widerstandsrollen nicht immer sind. Palaz hat Siemens'sche Widerstandskästen nicht brauchbar gefunden und deshalb lange Drähte an einer Zimmerwand geradlinig ausgespannt. Als ein Mangel erscheint es ferner, dass die Methode nicht auf feste Körper anwendbar ist.

Das Verfahren, welches ich im Folgenden beschreiben werde, gestattet, wie das Winkelmann'sche, die Dielectricitätsconstante von festen Körpern und von Flüssigkeiten zu bestimmen. Dabei gewährt es den Vortheil, dass zwei getrennte, beliebig gestaltete Condensatoren gleich gemacht werden können, und dass — ausser meinem Differentialinductor — nur solche Apparate und Hülfsmittel dabei verwendet werden, welche in jedem einigermaassen gut bestellten physikalischen Laboratorium für andere Zwecke vorhanden sind.

Den Differentialinductor und seine Anwendung zur Bestimmung des Widerstandes inductionsfreier Drähte und electrolytischer Flüssigkeiten habe ich früher ausführlich

beschrieben.[1]) Da die auf gleiche Capacität zu bringenden Condensatoren gerade so mit dem Apparat und einem Telephon verbunden werden, wie zwei abzugleichende Widerstände, wird also ein näheres Eingehen auf die Construction und die Theorie des Inductors überflüssig sein.

Das Schema der Verbindungen wird durch Fig. 3 dargestellt. Durch die Condensatoren C_1 und C_2 gehen wegen der Gleichheit der inducirten Differentialwickelungen $A_1 E_1$ und $A_2 E_2$ gleich starke Wechselströme hindurch, wenn ihre Capacitäten gleich sind, und wenn ausserdem die Zweige der Strombahn, in denen die Condensatoren sich befinden, gleichen Widerstand und gleiche Capacität besitzen. Der Telephonzweig aber ist unter denselben Bedingungen stromlos. Nun ist eine Selbstinduction in den Zweigen I und II nicht vorhanden, wenn wir nur kurze Verbindungsdrähte zur Herstellung der Stromkreise benutzen; auch dürfen wir praktisch die Widerstände dieser Zweige als gleich, weil unendlich gross, betrachten, wenn die Dielectrica der Condensatoren vollkommene Isolatoren sind. In diesem Falle ist also die Gleichheit der Stromintensität in beiden Zweigen lediglich durch die Gleichheit der Capacitäten bedingt.

Zur Bestimmung von Dielectricitätsconstanten fester Körper bedarf man folgender Apparate: Im Zweige I einen unveränderlichen Condensator, etwa eine kleine Glasplatte mit Stanniolbelegen oder eine kleine Leydener Flasche oder dergleichen; im Zweige II einen Kohlrausch'schen Condensator, dessen bewegliche Platte man verschiebt, um die Abgleichung zu machen; ausserdem eine Einrichtung, um die Verschiebung dieser Platte zu messen. Ich habe, nachdem ich verschiedene Vorkehrungen zu diesem Zwecke probirt hatte, es zweckmässig gefunden, ein Glasstäbchen auf die hölzerne Fussplatte der verschiebbaren Condensatorplatte mit dieser parallel aufzukitten, sodass sein Ende über die Kante der Fussplatte herausragte, dann auf diesen freien Ende ein in $^1/_{10}$ mm getheiltes Glasmikrometer zu befestigen und dessen Theilung durch eine kleine fest aufgestellte Lupe mit Faden zu betrachten, welche so stark vergrössert, dass

1) A. Elsas, Wied. Ann. 42. p. 165. 1891.

man bequem hundertstel Millimeter abschätzen kann. Am bequemsten liess sich die Verschiebung messen, wenn ich ein in einem Schlitten mittelst einer starken Mikrometerschraube von 1 mm Ganghöhe verschiebbares Mikroskop mit Faden zur Beobachtung der Theilung des Glases benutzte.

Nach Aufstellung der Apparate werden zunächst die Platten des Verschiebungscondensators auseinandergezogen, damit man die an einem geeigneten Stativ aufgehängte dielectrische Platte dazwischen bringen kann. Man wird sie möglichst nahe an die feststehende Condensatorplatte heranbringen und sie dieser parallel machen. Hat man dann den Inductor in Thätigkeit gesetzt (ein Daniell-Element genügt zum Betriebe), so verschiebt man mit der einen Hand die bewegliche Condensatorplatte, während die andere das Telephon ans Ohr drückt, bis der Ton verschwindet. Nach erreichter Abgleichung brachte ich bei der zuletzt erwähnten Ablese-Einrichtung mittelst der Schraube den Faden des Mikroskops über einen mit Merkzeichen versehenen Theilstrich des Glasmaassstabes. Nunmehr konnte ich die Einstellung der Condensatorplatte beliebig oft wiederholen, ohne die Schraube wieder anzurühren. Man sieht leicht, dass die Abweichungen des markirten Theilstriches vom Mikroskopfaden jedesmal die Stellung der Platte erkennen liessen und dass der Mittelwerth sämmtlicher Abweichungen zur Ablesung an der Schraube hinzuaddirt resp. davon subtrahirt werden musste. Die Ermittelung der Einstellung nach Wegnahme der dielectrischen Platte erfolgt natürlich in derselben Weise. Die Differenz der beiden corrigirten Ablesungen an der Schraube gibt die Verschiebung x der Condensatorplatte, ausser welcher nur noch die mittlere Dicke d der dielectrischen Platte bestimmt werden muss, da die Grösse $d - x$ hier wie bei der Methode von Winkelmann (und der älteren von Gordon) die Dicke der Luftschicht ist, welche den Isolator äquivalent ersetzt. Auch bei unserem Verfahren bestimmt sich demnach die Dielectricitätsconstante aus der Gleichung $D = d/(d - x)$.

Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten sind zwei Verschiebungsbestimmungen nothwendig, aber sonst keine Messungen. Der Flüssigkeitscondensator — etwa ein Messing-

gefäss, wie es Palaz angewandt hat, oder eine horizontal liegende Metallplatte mit Rand, über welcher eine andere Metallplatte horizontal aufgehängt ist, oder sonst eine zweckdienliche Einrichtung — werde mit dem Verschiebungscondensator in den einen Differentialzweig gebracht, während man in den anderen einen Hülfscondensator (Glasplatte mit Stanniolbelegen oder dergleichen) bringt, der eine etwas kleinere Capacität hat, als der leere Flüssigkeitscondensator. Mittelst des Verschiebungscondensators müssen nun drei Abgleichungen vorgenommen werden: 1) bei leerem Flüssigkeitscondensator, 2) nach Einfüllung der Flüssigkeit, 3) nach Ersetzung des Flüssigkeitscondensators durch einen kurzen Draht. Die ganze Verschiebung der beweglichen Platte nach der ersten Einstellung gibt dann offenbar die Entfernung der Platten an, bei welcher der Verschiebungscondensator den leeren, d. h. den Luft enthaltenden Flüssigkeitscondensator ersetzt; die letzte Verschiebung, nach der zweiten Einstellung, liefert ebenso die Entfernung x_2 der Platten, bei welcher die Capacität des Verschiebungscondensators der Capacität des gefüllten Flüssigkeitscondensators gleich ist. Der Quotient x_1 / x_2 aber ergibt, wie leicht ersichtlich, die gesuchte Dielectricitätsconstante D der Flüssigkeit.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass man die drei Einstellungen des Verschiebungscondensators nicht aus je einer Beobachtung entnehmen darf, sondern jedesmal eine Combination von mehreren Beobachtungen machen muss. Ausserdem empfiehlt es sich, bei der Untersuchung von Flüssigkeiten sowohl, wie von festen Körpern, eine zweite, dritte ... Beobachtungsreihe nach Abänderung des Hülfscondensators zu machen, damit man verschiedene unabhängige Bestimmungen der Dielectricitätsconstanten erhält. Deshalb ist es zweckmässig, den Hülfscondensator veränderlich zu machen. Einen veränderlichen Glascondensator habe ich z. B. hergestellt, indem ich zwischen zwei kleine Glasplatten von gleicher Grösse ein auf beiden Seiten mit Stanniol beklebtes drittes Glasplättchen legte und die beiden gleichen Platten erst an einer Kante durch einen aufgeklebten Streifen von paraffinirtem Papier miteinander verband und dann aussen mit Stanniol belegte. Ein Gummiband hält die Platten

genügend fest, gestattet aber, die mittlere Platte mehr oder weniger herauszuziehen und dadurch die Capacität des Condensators zu verändern. Um die Condensatoren genügend von den Experimentirtischen zu isoliren, benutzte ich in der Regel Paraffinscheiben als Unterlagen.

Es ist selbstverständlich, dass die Genauigkeit der Abgleichungen von der Capacität der Condensatoren abhängig ist. Der Differentialinductor ist darauf eingerichtet, dass die mittleren Fehler der Messungen am kleinsten werden, wenn nach der Abgleichung gegen den Hülfscondensator eine Luftschicht von 3 bis 6 mm Dicke sich zwischen den Platten des Verschiebungscondensators befindet. Bei kleinerem Abstande der Platten wird der Ton des Telephons bei der Einstellung auf das Minimum in der Regel nicht leise genug, dass man eine geringe Aenderung seiner Intensität scharf beobachten könnte; bei grösserem Plattenabstande dagegen kann man denselben um mehrere Hundertstel Millimeter verändern, ohne eine Aenderung des sehr leisen Tonminimums zu bemerken. Man wird demnach gut thun, dem Hülfscondensator eine solche Capacität zu geben, dass er dem Verschiebungscondensator bei 3 bis 6 mm Plattenabstand das Gleichgewicht hält.

Um eine Uebersicht über die erreichbare Empfindlichkeit der Einstellungen zu geben, theile ich zunächst eine Beobachtungsreihe mit, bei der der Plattenabstand des Verschiebungscondensators etwa 5 mm betrug. Es wurde bei der Abgleichung zunächst der Faden des Mikroskops über den markirten Theilstrich des Glasmaassstabes nach der ersten Einstellung gebracht; darauf machte ich neun neue Einstellungen und beobachtete jedesmal die Abweichung von der ersten Einstellung. Die erste Columne gibt diese Abweichungen in Hunderttheilen eines Millimeters, das arithmetische Mittel daraus die an der ersten Einstellung anzubringende Correctur. Die zweite Columne enthält die für die Fehlerrechnung zu Grunde zu legenden Differenzen δ, die dritte die Fehlerquadrate.

Abweichungen	δ	δ^2
0	− 1,3	1,69
− 2	− 3,3	10,89
+ 3	+ 1,7	2,89
+ 5	+ 3,7	13,69
− 4	− 5,3	28,09
+ 8	+ 6,7	44,89
− 2	− 3,3	10,89
+ 6	+ 4,7	22,09
+ 4	+ 2,7	7,29
− 5	− 6,3	39,69
Correction + 1,3		$S = 162,10$

Der mittlere Fehler einer Einstellung beträgt demnach:

$$\sqrt{\frac{162,10}{9}} = \sqrt{18,01} = \pm 4,24,$$

der mittlere Fehler des Mittelwerthes:

$$\sqrt{\frac{162,10}{10 \,.\, 9}} = \sqrt{1,80} = \pm 1,34,$$

und die wahrscheinlichen Fehler sind:

für die Einzelmessung $\pm$ 0,028 mm,
für den Mittelwerth $\pm$ 0,009 mm.

Es addiren sich aber bei jeder Bestimmung der Dielectricitätsconstanten eines festen Körpers mehrere Beobachtungsfehler, da wir zwei Einstellungen zu machen haben, um die Verschiebung x abzuleiten, und ausserdem die Bestimmung der mittleren Dicke der zu untersuchenden Platte mit einem Fehler behaftet sein wird. Da die Differenz $d - x$ im Nenner der Formel für D vorkommt, kann demnach der Einfluss der Beobachtungsfehler auf das Endresultat bedeutend werden, wenn $d-x$ sehr klein ist. Es wird aber diese Grösse nur dann sehr klein, wenn entweder die zu untersuchende Platte sehr dünn ist oder wenn ihre Dielectricitätsconstante gross ist. Da $d - x = d/D$ ist, muss man die Platten um so dicker wählen, je grösser D ist, womöglich so dick, dass $d - x$ etwa 3 bis 5 mm wird (weil dann die Genauigkeit der Einstellungen am grössten ist). Man sieht also, dass man z. B. eine Substanz mit der Dielectricitätsconstanten 5 in Form einer Platte von 15 bis 25 mm Dicke untersuchen müsste, um die grösste Genauigkeit zu erreichen. In der Praxis aber wird es nur selten möglich sein, die Dicke der Platten willkürlich zu bestimmen.

Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten wird man dem leeren Condensatorgefäss eine solche Capacität geben, dass es durch den Verschiebungscondensator bei 4 bis 5 mm Plattenabstand ersetzt wird. Die Bestimmungen werden dann um so genauer, je kleiner die Dielectricitätsconstante der Flüssigkeit ist.

Im Folgenden theile ich eine Reihe von Untersuchungen über die Dielectricitätsconstante fester Körper mit, um die Brauchbarkeit der Methode zu zeigen. Von Messungen an Flüssigkeiten gebe ich nur eine einzige. Umfangreichere Untersuchungen, die im physikalischen Institut der hiesigen Universität durchgeführt wurden, sollen nächstens in einer Inauguraldissertation veröffentlicht werden.

Zur Erläuterung der Tab. I bemerke ich zunächst, dass die Dicke der isolirenden Platten mit Hülfe einer Mikrometerschraube und eines Tasters an verschiedenen Stellen gemessen und aus den Messungen die mittlere Dicke abgeleitet wurde. Die Platten waren stets erheblich grösser, als die Condensatorplatten, die einen Durchmesser von 15 cm haben.

Für jede Platte wurde die Dielectricitätsconstante in drei voneinander unabhängigen Beobachtungsreihen bestimmt. Die Einstellungen, deren Differenz die Verschiebung x ist, sind ferner bei jeder Beobachtungsreihe als Mittel aus einer grösseren Anzahl von Abgleichungen abgeleitet worden.

Die beiden in der Tabelle (p. 663) aufgeführten Glimmerplatten habe ich von der Glimmerwaarenfabrik Landsberg und Ollendorff in Frankfurt a. M. erhalten. Die dünnere derselben, 18 × 22 cm gross, ist von seltener Homogenität und Reinheit. Selbst dicke Platten dieses ostindischen Glimmers erscheinen nur schwach röthlich gefärbt, während das Material der zweiten Platte, das australischen Ursprunges ist, auch in dünnen Blättern merklich grün ist. Da die von verschiedenen Autoren angegebenen Werthe für die Dielectricitätsconstante des Glimmers stark voneinander abweichen, erschien es mir wünschenswerth, zu untersuchen, ob die Differenzen von Verschiedenheiten des Materiales herrühren können.

Tabelle I.

Substanz	Dicke d in mm	Verschiebung x in mm	Dielectricitätsconstante D	Mittelwerth von D	Dielectricitätsconstante nach anderen Beobachtern
1) Spiegelglas	6,99	6,041	7,35		5,83 Schiller [1])
		6,067	7,57	7,46	6,10 Wüllner [2])
		6,053	7,46		6,46, 7,11, 7,57 Winkelmann [3])
					6,88 Donle [4])
2) "	4,23	3,643	7,21		
		3,685	7,76	7,30	
		3,621	6,94		
3) "	3,99	3,370	6,44		
		3,355	6,28	6,44	
		3,385	6,59		
4) Hartgummi	6,52	4,250	2,872		2,56 Wüllner [2])
		4,246	2,867	2,865	3,15, 3,48 Boltzmann [5])
		4,238	2,857		2,72 Winkelmann [3])
5) Glimmer	0,233	0,188	5,18		5 Jenkin [6])
		0,192	5,68	5,66	4,6—8,0 C. Curie [7])
		0,195	6,13		6,64 Klemenčič [8])
6) "	0,424	0,352	5,83		
		0,357	6,34	5,97	
		0,350	5,74		
7) Celluvert hart, grau	3,02	0,475	1,187		
		0,485	1,191	1,192	
		0,50	1,198		
8) Celluvert, hart, roth	2,85	0,888	1,452		
		0,855	1,429	1,441	
		0,874	1,442		
9) Celluvert, hart, schwarz,	1,71	0,802	1,883		
		0,810	1,900	1,891	
		0,805	1,889		
10) Celluvert, biegsam, roth	6,83	4,32	2,72		
		4,21	2,61	2,66	
		4,25	2,65		

1) Schiller, Pogg. Ann. **152.** p. 535. 1874
2) Wüllner, Experimentalphysik. 4. Aufl. **4.** p. 333.
3) Winkelmann, l. c. p. 165.
4) Donle, Wied. Ann. **40.** p. 307. 1890.
5) Boltzmann, Wien. Ber. II. Abth. **67.** p. 17. 1873; **70.** p. 339. 1875.
6) Jenkin. Electricity and magnetism. London 1873. p. 97.
7) C. Curie, Lum. électr. **29.** p. 127. 1888.
8) Klemenčič, Wien. Ber. II. Abth. **96.** p. 807. 1887.

Das als „Celluvert“ bezeichnete Material wird von der Londoner Firma L. Moll, Esgen und Co. für technische Zwecke als Ersatz für Guttapercha und Hartgummi in den Handel gebracht. Namentlich die harte Sorte dieser „neuen verbesserten amerikanischen Fiber“ wird als unübertrefflicher electrischer Nichtleiter gerühmt. In der That haben die Platten, welche mir der Vertreter der Firma, Hr. A. Emter in Berlin, mit dankenswerther Bereitwilligkeit zur Untersuchung gab, eine auffallend kleine Dielectricitätsconstante. Ich kenne keinen anderen festen Körper, bei dem sie ebenso klein ist. Die Dielectricitätsconstante der als biegsam bezeichneten Sorte ist dagegen nur wenig kleiner als diejenige des Hartgummis.

Einen Flüssigkeitscondensator stellte ich aus zwei Messingbechern her, welche zu einer zerlegbaren Leydener Flasche gehören. Der weitere Becher wurde auf eine Paraffinplatte gestellt, der engere an einem Stativ wohl isolirt aufgehängt, sodass er freischwebend in ersterem hing. Die Dielectricitätsconstante von Terpentinöl bestimmte ich mit diesem Gefäss dreimal bei einer Temperatur von 17 bis 18° C. Nach jeder Beobachtungsreihe wurden die Becher geleert und sorgfältig gereinigt, weil die Flüssigkeit sich bei längerem Gebrauch merklich verändert und deshalb jedesmal erneuert werden muss.

Tabelle II.

Substanz	Verschiebung x_1 in mm	Verschiebung x_2 in mm	Dielectricitätsconstante D	Mittelwerth von D	D nach anderen Beobachtern
Terpentinöl	3,758	1,678	2,239		2,22 Silow [1])
	3,648	1,630	2,238	2,235	2,26 Wüllner [2])
	3,864	1,734	2,228		2,22 Winkelmann [3])

In einer Arbeit über electrische Wellen in offenen Strombahnen[4]) habe ich eine Methode zur Bestimmung von Dielectricitätsconstanten angedeutet, welche im Princip noch einfacher ist, als die Anwendung des Differentialinductors zu diesem Zweck.

Man denke sich zwei Condensatoren C_1 und C_2 einer-

1) Silow, Pogg. Ann. **156.** p. 389. 1875.
2) Wüllner, l. c. p. 333.
3) Winkelmann, l. c. p. 171.
4) A. Elsas, Wied. Ann. **41.** p. 833. 1890.

seits durch einen kurzen Draht *D*, andererseits durch ein Telephon miteinander (Fig. 10) und die Mitte des Drahtes *D* mit dem einen Pol einer kleinen Inductionsspirale *J* verbunden, deren anderer Pol zur Erde abgeleitet ist. Es verzweigt sich dann beim Oeffnen oder Schliessen des inducirenden Stromes eine electrische Welle durch die Condensatoren. Das Telephon wird dabei von zwei entgegengesetzt gerichteten Wellen durchflossen, welche es zum Tönen bringen, wenn der inducirende Strom periodisch geöffnet und geschlossen wird und wenn die Condensatoren ungleiche Capacität haben. Sind aber die Capacitäten abgeglichen und vertheilt sich daher die Inductionswelle mit gleicher Stärke in die beiden Hälften der Strombahn, so heben sich die Wirkungen der beiden Wellen im Telephon auf.

Die Abgleichung der Condensatoren fällt indessen nicht so genau aus, wie bei der Anwendung des Differentialinductors. Es liegt das an dem Umstande, dass der Ton des Telephons nicht vollständig erlischt oder ein gut bestimmbares Minimum erkennen lässt.

Ich habe gleichwohl viele der oben mitgetheilten Versuche wiederholt, indem ich die beiden Wickelungen meines Differentialinductors hintereinander schaltete und die nöthigen Aenderungen der Verbindungen traf, sonst aber alles möglichst unverändert liess. Die Abweichungen der so bestimmten Dielectricitätsconstanten von den mitgetheilten Werthen waren nie bedeutender, als man nach der Grösse der Beobachtungsfehler erwarten musste, weshalb ich eine Mittheilung der Zahlen als nicht erforderlich betrachte. Unter günstigen Umständen, also bei genügender Schichtdicke und kleiner Dielectricitätsconstante der zu untersuchenden Substanz, liess sich die Constante auf etwa 1 Proc. genau bestimmen. In Ermangelung eines Differentialinductors wird man sich also recht wohl der sehr einfachen Versuchsanordnung bedienen können. Hrn. E. Lecher's Methode, bei welcher statt des Telephons ein Quadrantelectrometer als Nullapparat angewendet wird[1], liefert jedenfalls keine grössere Genauigkeit.

Marburg, im August 1891.

1) E. Lecher, Wied. Ann. 42. p. 149. 1891.

V. *Ueber Widerstandsmessungen mit Hülfe des Telephons; von A. Elsas.*

Hr. M. Wien hat gelegentlich der Beschreibung eines optischen Apparates[1]), der das Telephon bei Widerstandsmessungen ersetzen soll, die Ansicht geäussert, dass die Anwendung des Hörtelephons in der Brücke der Wheatstone-Kirchhoff'schen Combination bedenklich sei. Diese Ansicht wird begründet mit der Thatsache, dass bei der Messung nach der Methode von F. Kohlrausch bestleitende verdünnte Schwefelsäure einen um $^1/_2$ Procent kleineren Widerstand zeigte, als bei der Bestimmung mit dem optischen Telephon in der Brücke.

„Um diese Differenzen zu erklären", sagt Hr. Wien, „muss ich vor allem auf die Eigenschaften des Hörtelephons und auf die Art und Weise der Einstellung mit demselben etwas eingehen. Der Strom eines Inductoriums lässt sich in eine Reihe von Sinusströmen zerlegen. Das Hörtelephon reagirt auf alle diese Schwingungen, im allgemeinen auf die höheren besser als auf die tieferen, ganz besonders stark aber auf die sehr hohen Töne, welche bei der Stromunterbrechung durch die electrischen Eigenschwingungen des Systems hervorgerufen werden. Lenard[2]) bezeichnet dieselben als das Telephongeräusch und taxirt ihre Schwingungszahl auf ca. 10000 in der Secunde. Man darf deshalb niemals mit einem Hörtelephon Einstellungen machen, welche von der Periode des Wechselstroms abhängig sind und vor allen Dingen nicht die Periode der Unterbrechung als die richtige ansehen. Dieser Fall tritt ein, wenn in einem Zweige der Brücke sich eine Flüssigkeitszelle befindet, oder derselbe eine merkliche Capacität oder Selbstinduction hat."

In diesen Ausführungen ist die Berufung auf die Lenard'sche Arbeit, von welcher an anderer Stelle gesagt wird,

1) M. Wien, Wied. Ann. 42. p. 593. 1891.
2) Lenard, Wied. Ann. 39. p. 619. 1890.

dass sie die „Ansicht über das Bedenkliche der Widerstandsmessung mit dem Hörtelephon" bestätige, nicht wohl zulässig. Hr. Lenard hat festgestellt, dass Wismuthdraht, der sich in einem Magnetfeld befindet, bei senkrechter Stellung gegen die Kraftlinien verschiedenen Widerstand zeigt, je nachdem man diesen mit constanten oder mit Wechselströmen bestimmt. Der mit Benutzung von Wechselströmen einer kleinen Inductionsspule gemessene Widerstand wurde mit steigender Feldstärke bedeutend grösser, als der mit constantem Strom bestimmte. Zur Erklärung dieses dem Wismuthdraht allein eigenthümlichen Verhaltens hat Lenard die electrischen Eigenschwingungen der Inductionsspirale herangezogen, aber ausdrücklich hervorgehoben: „Andererseits war bei verschieden gewickelten Drähten aus Cu, Fe, Neusilber ein Unterschied zwischen constanten und alternirenden Strömen nicht zu bemerken. Selbstinduction war daher ohne Einfluss auf die Messungen" (p. 625). Ferner p. 635: „Kupfer und Neusilber, die mit derselben Genauigkeit der Widerstandsmessung (etwa 0,1 Proc.) wie Bi untersucht wurden, ergaben keinen merkbaren Unterschied zwischen Galvanometer und Telephon," ebenso Eisen nicht.

Hr. Wien aber behauptet allgemein, bei den Widerstandsmessungen mit Wechselstrom und Telephon in der Brücke habe der Ton, auf dessen Minimum man einstellt, eine Schwingungszahl von der Grössenordnung $n = 10000$; deswegen sei die condensatorartige Wirkung der Flüssigkeitswiderstände und die Selbstinduction bifilar gewickelter Drahtwiderstände unter Umständen eine Quelle erheblicher Fehler. Diese Behauptung zu entkräften habe ich ein grosses Interesse, da ich eine Methode zu Widerstandsmessungen mit dem Telephon empfohlen habe[1], gegen welche sich alle Bedenken richten, die sich gegen die Methode von F. Kohlrausch geltend machen lassen.

§ 1. Zweckmässige Einrichtung der Apparate. Wenn es wirklich der Fall wäre, dass die Telephone im allgemeinen vorzugsweise auf Schwingungen von sehr kurzer Periode reagiren, so müsste man zunächst dafür sorgen, dass

---

1) A. Elsas, Wied. Ann. **42** p. 165. 1891.

die Unterbrechung des inducirenden Stromes nicht zu solchen Schwingungen Veranlassung gibt, da die theoretische Möglichkeit des von Hrn. Wien behaupteten Einflusses schneller Schwingungen auf die Widerstandsbestimmungen nicht bezweifelt werden kann. Solche Schwingungen können sowohl im Unterbrechungsfunken ihre Ursache haben, als auch durch stark hervortetende hohe Obertöne der Unterbrechungsfeder veranlasst sein.

Um störende Funkengeräusche zu vermeiden, giesst man, wie bekannt, Alkohol auf die Quecksilberoberfläche. Dann aber empfiehlt es sich auch, die unter allen Umständen aus Platin herzustellende Contactspitze an der Feder wirklich spitz zu machen, wie eine starke Nähnadel, und sie nicht etwa abzurunden, wie eine Sticknadel. Ueberdies soll die Oberfläche der Spitze möglichst glatt und die Amplitude der schwingenden Feder bei schwachem Strome möglichst gross sein, damit die Spitze glatt und mit grosser Geschwindigkeit durch die Quecksilberoberfläche hindurchtritt. Nach meinen Erfahrungen gibt ein amalgamirter Kupferdraht, den Hr. Wien als Unterbrechungsspitze benutzte, in dieser Beziehung schlechtere Resultate, als eine blanke vergoldete Nähnadel.

Welche Höhe und Stärke die Obertöne der Unterbrechungsfeder haben, hängt von der Form der Feder und der absoluten Höhe ihres Grundtones ab. Ich habe der Feder die Gestalt eines gleichseitigen Dreieckes gegeben, wodurch erreicht wird, dass nur die ersten Obertöne sich bemerkbar machen und auch diese nur wenig hervortreten, sodass der Klang der Feder sehr weich wird. Die Schwingungszahl der Feder wähle ich so, dass die wahrnehmbaren Obertöne in die mittlere Höhenlage fallen; in der Regel nehme ich etwa 100 Schwingungen in der Secunde. Uebrigens ist von einem gut eingerichteten Inductionsapparat zu verlangen, dass wir ihn nicht hören, wenn er auf einem Tische mit nicht zu dünner Platte vor uns steht, und dass er gestatte, die Telephonbeobachtung in unmittelbarster Nähe zu machen.

So lange ein stärkerer Strom durch das Telephon hindurchgeht, wenn es sich in der Brücke der Wheatstone-Kirchhoff'schen Combination oder meines Differentialinductors befindet, wird es auch bei sorgfältigster Einrichtung der

Unterbrechungsfeder freilich nicht nur deren Schwingungen hören lassen, sondern auch Geräusche, die an der stark schwingenden Telephonmembran selbst mechanisch erregt werden. Sobald aber bei einer Abgleichung von Widerständen der Strom in der Brücke schwach wird, darf das Telephon wesentlich nur den Ton der Unterbrechungsfeder nach Höhe und Klangfarbe wiedergeben. Ferner werden beim Durchgang durch das Tonminimum oder beim Uebergang zum gänzlichen Auslöschen des Tones zuerst die schwachen Obertöne verschwinden, weil ihre Intensität unter die Wahrnehmungsschwelle sinkt, um bei weiterer Veränderung der Stromzweige sich dem Grundton, der in den meisten Fällen fortwährend hörbar bleibt, wieder beizumischen. Es ist für die Brauchbarkeit des Telephons zu Messmethoden viel mehr erforderlich, dass dieser Wechsel der Klangfarbe sich scharf markirt, als dass der Ton vollständig ausgelöscht wird. Man kann sich dann zur Regel machen, zu beiden Seiten des Minimums auf gleiche Klangfarbe und Intensität einzustellen und die Mitte zwischen diesen beiden Einstellungen als den gesuchten Minimumpunkt zu betrachten.

Wenn aber das Telephon trotz vorsorglicher Instandsetzung des Inductionsapparates auch bei der Einstellung auf das Tonminimum unmusikalische Nebengeräusche stark hervortreten lässt, so ist das ein sicheres Zeichen dafür, dass entweder der Rand der Membran nicht genügend festgehalten wird oder dass er zu fest auf dem Magneten liegt. Es ist aber nichts leichter, als diesen Fehler des Telephons zu beseitigen, wenn dasselbe Regulirschrauben besitzt. Telephone ohne Regulirvorrichtungen sollte man nicht zu Messzwecken verwenden, es sei denn, dass sie von vornherein für diese Zwecke bestimmt sind, wie die Dosentelephone, welche von der Firma Hartmann und Braun in Bockenheim zu den Kohlrausch'schen Apparaten geliefert werden. Ferner ist es bei der Messung kleiner Widerstände zweckmässig, dass die Telephonwickelung einen kleinen Widerstand habe, worauf die genannte Firma ebenfalls Rücksicht nimmt. Ihre Telephone haben einen Widerstand von etwa 12,5 S.-E., während die Dosentelephone billigster Sorte, die ich für die Messungen grosser Widerstände benutze, 90—95 S.-E. Widerstand haben.

§ 2. **Messung von Flüssigkeitswiderständen mit dem Telephon.** Obgleich es nach dem Vorhergehenden unzulässig erscheint, die Anwendbarkeit des Telephons zu Widerstandsmessungen im allgemeinen zu bezweifeln, bleibt es doch wünschenswerth, dass experimentell bestimmt werde, in welchen Fällen eine Differenz zwischen den Widerstandswerthen, die mit constanten oder mit Wechselströmen gemessen wurden, zu erwarten ist, und unter welchen Umständen eine geringe Capacität oder Selbstinduction die Messungen mit Wechselströmen nicht stört.

Dass bei der Bestimmung der Widerstände von Electrolyten das Tonminimum um so undeutlicher wird, je grösser das specifische Leitungsvermögen der Flüssigkeit ist, wird allgemein zugegeben werden. Dadurch wird die Genauigkeit der Messungen beeinträchtigt; aber dass sie mit einem methodischen Fehler behaftet seien, scheinen die nachfolgenden Beobachtungen zu widerlegen.

Nach dem Verfahren, welches ich im § 4 meiner oben citirten Abhandlung über Widerstandsmessungen mit dem Differentialinductor angegeben habe (Differentialinductor im Nebenschluss), bestimmte ich den Widerstand einer Schicht von concentrirter Kupfervitriollösung zwischen Kupferelectroden. Als Widerstandsgefäss diente ein aus Spiegelglasstücken zusammengesetzter parallelepipedischer Glastrog, als Electroden drei Kupferbleche von gleicher Grösse, die auf beiden Seiten in gleicher Weise mit electrolytischem Kupfer überzogen worden waren und einander parallel in den Glastrog eingehängt wurden.

Der Flächeninhalt der Electroden betrug etwa 9 qcm, die Entfernung der beiden äusseren Electroden etwa 12 cm. Die Differenz der Widerstände zu beiden Seiten der mittleren Electrode wurde gemessen, indem der Drahtwiderstand gesucht wurde, der zu dem kleineren Widerstand hinzugefügt werden musste, um dem grösseren das Gleichgewicht zu halten. Als Rheostat wurde ein Siemens'scher Widerstandskasten benutzt, mit welchem zunächst etwas zuviel Widerstand zugeschaltet wurde, sodass ein parallel geschalteter zweiter Widerstandskasten zur Abgleichung benutzt werden konnte.

Durch eine geeignete Umschaltvorrichtung wurden nach einer solchen Messung die Electroden ausser Verbindung mit dem Differentialinductor gebracht und mit einem Differentialgalvanometer verbunden, um eine nochmalige Messung mit constantem Strom vornehmen zu können, worauf dann nochmals eine Messung mit dem Inductor ausgeführt wurde, um die aus Temperaturänderungen herrührenden Differenzen eliminiren zu können. Da die Temperatur möglichst constant erhalten wurde und die Messungen schnell aufeinander folgten, durfte angenommen werden, dass der Mittelwerth aus den beiden Messungen mit Wechselstrom den Widerstand darstellte, den die Flüssigkeit bei der während der galvanometrischen Messung herrschenden Temperatur hatte.

Die Messungen wurden bei drei verschiedenen Stellungen der mittleren Electrode vorgenommen, d. h. es wurden drei verschiedene Widerstände gemessen. Das benutzte Differentialgalvanometer (mit Nadelablesung) hatte einen nicht unerheblichen Fehler, weshalb ein Commutator zwischen die Widerstände und das Galvanometer geschaltet wurde. In der Tab. I sind die beiden Messungen mit dem Galvanometer durch I und II unterschieden. In dieser Tabelle bedeutet ferner r den im Hauptrheostaten gezogenen Widerstand, R_1 und R_2 den Widerstand, der im Nebenschlussrheostaten mindestens und höchstens gezogen wurde, um die Grenzen des Tonminimums oder bei der galvanometrischen Messung einen kleinen Ausschlag nach rechts oder links zu erhalten. Bezeichnet R den Mittelwerth $(R_1 + R_2)/2$, so ist der gemessene Widerstand $w = rR/(R + r)$.

Tabelle I.

Instrument	r	R_1	R_2	$R = \frac{1}{2}(R_1 + R_2)$	Mittelwerth	$w = \frac{rR}{R + r}$
Inductor	6,0	47,8	49,8	48,8		5,3430
"	5,5	189,0	199,0	194,0		5,3484
Galvanometer I	5,5	182,0	192,0	187,0	190,5	5,3457
" II	5,5	189,0	199,0	194,0		
Inductor	5,5	187,0	197,0	192,0		5,3468
Inductor	10	84,5	89,5	87,0		8,9691
Galvanometer I	10	81,5	86,5	84,0	85,25	8,9501
" II	10	84,0	89,0	86,5		
Inductor	10	82,9	84,9	83,9		8,9350

Tabelle I. (Fortsetzung.)

Instrument	r	R_1	R_2	$R = \frac{1}{2}(R_1 + R_2)$	Mittelwerth	$w = \frac{Rr}{R+r}$
Inductor	15	134,5	139,5	137,0		13,520
Galvanometer I	15	123,0	133,0	128,0	132,75	13,477
„ II	15	135,0	140,0	137,5		
Inductor	15	126,0	136,0	131,0		13,459

Der Mittelwerth aus den mit Wechselstrom bestimmten Widerständen weicht in jedem Falle nur wenig von dem unter Anwendung des constanten Stromes erhaltenen Werthe ab, woraus ich schliesse, dass kein methodischer Fehler in den Messungen steckt. Wollte man hiergegen geltend machen, dass die Fehlerquelle beseitigt sei, weil in den beiden zu vergleichenden Zweigen electrolytische Schichten eingeschaltet waren, so würde damit zugegeben, dass man den Einfluss des von der Länge der Schicht unabhängigen Fehlers auf die Messung beliebig klein machen kann, indem man die Länge der Schicht und damit den Widerstand der Flüssigkeit genügend gross wählt, oder indem man den Widerstand durch Verengerung des Querschnittes des Gefässes vergrössert, welches Mittel bekanntlich F. Kohlrausch angewandt hat.

Eine directe Untersuchung des Einflusses einer Capacität im Zweige des electrolytischen Widerstandes ist nicht durchzuführen, wenn man gut leitende Flüssigkeiten benutzt, da die telephonische Beobachtung wegen des unklaren Minimums nicht die erforderliche Präcision erreicht. Die bei den oben mitgetheilten Messungen angewandte Versuchsanordnung gibt eine Genauigkeit von etwa $^1/_{10}$ Proc. unter allen Umständen; will man aber einen Electrolyten von grossem specifischen Leitungsvermögen direct mit einem Rheostaten vergleichen, so wird die Einstellung unsicherer. Je kleiner das specifische Leitungsvermögen der Flüssigkeit ist, desto besser wird das Tonminimum, und bei stark verdünnten Lösungen schweigt das Telephon vollkommen, weshalb die Genauigkeit der Messungen mit fortschreitender Verdünnung zunimmt.

Indessen macht es einen Unterschied, ob die Flüssigkeit mit dem inneren oder äusseren Durchmesser des Inductors verbunden wird. Befindet sich der Differentialinductor im

Nebenschluss, so wird sowohl der zu messende electrolytische Widerstand als auch der Rheostat mit einem äusseren Ende des Inductors verbunden, sodass sich bei Vertauschung der Widerstände nichts ändert, wenn der Inductor fehlerfrei ist. Anders aber verhält es sich bei der einfachen Differentialschaltung oder bei der Brückenschaltung: während der electrolytische Widerstand an ein inneres Ende der Inductionsspirale angeschlossen ist, ist der Rheostat mit einem äusseren Ende verbunden und umgekehrt. *Das Tonminimum ist am schwächsten, wenn die Flüssigkeit mit einem inneren Ende des Inductors verbunden ist.* Es wird lauter, wenn man die Widerstände mittelst eines zwischen ihnen und dem Inductor eingeschalteten Commutators vertauscht. Im letzteren Falle aber kann man sich davon überzeugen, dass die Gleichheit der Widerstände nicht gestört ist, da sowohl Vergrösserung als Verkleinerung des Rheostatenwiderstandes Klangfarbe und Intensität des Tones ändert. Meine Apparate sind so eingerichtet, dass bei verschwindend kleinem äusseren Widerstande eine Verschiedenheit der Differentialzweige um 0,05 S.-E. und bei Einschaltung von 1000 S.-E. in jedem Zweige eine Verschiedenheit um 0,1 S.-E. bemerkt werden kann. Es ist demnach unmöglich, die Erscheinung auf eine Ungleichheit der Inductionswirkungen in den beiden Zweigen zurückzuführen, weil die Vertauschung der Widerstände eine merkliche Aenderung der Abgleichung nach sich ziehen würde, wenn die Ungleichheit auch nur ein Zehntausendstel betrüge. Vielmehr ist die Ursache in Verschiedenheiten der electrostatischen Spannung an den Enden des Inductors zu suchen, welche auch zur Folge haben, dass die Inductionsgleichheit seiner Drahthälften nicht geprüft werden kann, indem man zwei gleichliegende Enden miteinander, das andere Paar gleichliegender Enden mit einem Telephon verbindet.

Den besten Beweis dafür, dass die electrostatischen Ladungen an den Enden der Spiralen zur Erklärung heranzuziehen sind, sehe ich darin, dass man zwar eine correcte Widerstandsbestimmung erhält, aber eine Aenderung in der Intensität des Tonminimums beobachtet, wenn man eine Endklemme des Inductors während der Messung zur Erde ableitet. Hat man den electrolytischen Widerstand mit dem

äusseren Ende der Inductionsspirale verbunden und auf das Tonminimum eingestellt, so tritt der Ton wieder merklich auf, wenn man auf der Seite des Electrolyten irgend einen nicht isolirten Punkt mit der Hand berührt; dagegen wird er fast vollkommen ausgelöscht, wenn man den anderen Zweig berührt.[1]) Das Messungsresultat wird dabei nicht beeinflusst, da sowohl bei Vergrösserung als bei Verminderung des Rheostatenwiderstandes die Tonintensität gesteigert wird, auch wenn bereits die Ableitung eine Tonverstärkung bewirkt hatte.

Die Messung wird selbst dann nur wegen des verschlechterten Tonminimums ungenauer, nicht aber sonst fehlerhaft, wenn man einen Kohlrausch'schen Condensator oder ein beiderseits mit Stanniol belegtes Glasplättchen zu dem Flüssigkeitsgefäss oder zum Rheostaten parallel schaltet.

Ich beobachtete z. B. bei der Messung einer stark verdünnten Schwefelsäurelösung gleiche Klangfarbe und -stärke, wenn 989,4 oder 989,8 S.-E. gezogen wurden, woraus 989,6 S.-E. als Widerstand der Flüssigkeit folgt. Bei 989,2 erschien der Ton lauter und voller als bei 989,7, ebenso bei 990,0 lauter als bei 989,5 (wenn ich 989,7 zog und dann den Stöpsel 0,5 einsetzte, wurde der Ton merklich lauter; wurde dagegen unter Benutzung der Einer und Zehntel 990 gezogen, so brachte das Einsetzen des Stöpsels 0,5 eine merkliche Abschwächung hervor). Der Widerstand der Flüssigkeit lag also zwischen 989,45 und 989,75 S.-E., woraus 989,6 S.-E. das Mittel ist. Wurde dann ein Kohlrausch'scher Condensator parallel zur Flüssigkeit geschaltet, so erschien selbst bei einem Plattenabstand von 10 bis 12 mm das Tonminimum verdorben; indessen war der Ton bei 988,8 lauter als bei 989,8 und bei 989,4 leiser als bei 990,4, also der Widerstand grösser als 989,3 und kleiner als 989,9, woraus wieder 989,6 S.-E. das Mittel ist. Je mehr ich die Platten des Condensators zusammenschob, desto schlechter wurde das Minimum, desto grössere Widerstandsänderungen wurden nöthig, um eine merkliche Aenderung der Intensität

1) Da jede Berührung metallischer Theile die Tonstärke verändert, ist es nothwendig, dass die Stöpsel der Widerstandskästen isolirende Griffe besitzen.

und Klangfarbe zu erzielen. Bei einem Plattenabstand von 2—3 mm war nur noch zu constatiren, dass der Widerstand so ziemlich in der Mitte zwischen 985 und 995 S.-E. lag.

Ich habe mit Absicht einen ziemlich grossen Flüssigkeitswiderstand gewählt, weil der Condensator um so stärker wirkt, je grösser der Widerstand ist. Jedenfalls wird durch das Experiment direct bewiesen, dass die Wirkung des Condensators nicht durch Zuschaltung oder Fortnahme von Widerstand compensirt werden kann. Dies Ergebniss steht aber im Widerspruch mit der Auffassung des Hrn. Wien, nach welcher der Unterschied zwischen einem scheinbaren und einem wahren Werth des Flüssigkeitswiderstandes als Compensation der Condensatorwirkung betrachtet werden muss.

§ 3. Wirkung der Selbstinduction in Drähten. Bekanntlich erscheinen die grösseren Widerstände der Rheostatenkästen beim Durchgang von Wechselströmen nicht inductionsfrei, selbst dann nicht, wenn sie sorgfältig bifilar gewickelt sind. In der mehrfach citirten Arbeit über Widerstandsmessungen mit dem Differentialinductor habe ich bereits darauf aufmerksam gemacht, dass in den Präcisionsrheostaten von Siemens und Halske die Rollen von 1000 S.-E. und darüber gar nicht, die Rollen von 500 S.-E. zuweilen kaum noch für Messungen mit Wechselströmen zu benutzen sind, weil das Telephon in der Brücke ein schlechtes Tonminimum gibt, wenn ein inductionsfreier grosser Widerstand gemessen werden soll. Die Rollen bis zu 500 S.-E. geben bei der Messung von Flüssigkeitswiderständen immer ein sehr charakteristisches Minimum, selbst dann, wenn einige Tausend Siemens-Einheiten durch Hintereinanderschaltung von mehreren solchen Rollen gebildet werden. Ich habe in diesem Verhalten den Beweis gesehen, dass die kleineren Widerstände als inductionsfrei gelten können, und habe, um grössere Widerstände bis zu 5000 S.-E. von unmerklicher Selbstinduction zu erhalten, diese aus dünnerem Draht hergestellt, als sonst üblich ist. Inzwischen habe ich auch ein anderes, von Hrn. Chaperon[1]) angegebenes Mittel, grosse Drahtwiderstände scheinbar inductionsfrei zu machen, prüfen

1) G. Chaperon, Compt. rend. 108. p. 779. 1889.

können. Bei dem neuen Verfahren werden die grösseren Widerstände nicht bifilar gewickelt, sondern man kehrt nach Vollendung einer Windungslage die Spulrichtung um. Ich habe auf diese Weise zunächst einen Widerstand von 1000 S.-E. aus einem 0,2 mm dicken Neusilberdraht hergestellt, von welchem etwa 94 m erforderlich waren. Zur Abgleichung diente ein neuer Präcisionsrheostat von Siemens und Halske, dessen Gesammtwiderstand 1000 S.-E. bei 15° C. beträgt und dessen grössere Rollen einen Temperaturcoëfficienten von $0{,}0_3 38$ besitzen, sowie ein kleinerer Rheostat, dessen Einer und Zehntel nur zur Controle bei den letzten Messungen benutzt wurden. Bei bifilarer Wickelung desselben Drahtes war es unmöglich, eine Bestimmung des Widerstandes nach der Methode von Kohlrausch oder mit Hülfe des Differentialinductors vorzunehmen, des schlechten Tonminimums wegen; die neue Wickelung dagegen gab ein sehr charakteristisches Minimum, welches gestattete, den Widerstand mit einer Genauigkeit von etwa $^1/_{100}$ Procent zu bestimmen, also einen Fehler von 0,1 S.-E. zu erkennen. Nachdem die Spule mit einer Paraffinschicht umgeben worden ist, beträgt ihr Widerstand jetzt 1000 S.-E. bei 14° C., der Temperaturcoëfficient $0{,}0_3 36$.

Zweifellos besitzt diese Widerstandsrolle eine kleine Selbstinduction. Die Bemerkung des Hrn. Wien: „Infolge der Selbstinduction erscheinen die Drahtwiderstände zu gross"[1]) veranlasste mich deshalb, den Widerstand auch mit constantem Strom nach der Brückenmethode und mit dem Differentialgalvanometer zu bestimmen. Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Bestimmungen lagen immer innerhalb der Grenze der möglichen Beobachtungsfehler. Es blieb indessen noch zu untersuchen, in welcher Weise sich eine geringe Selbstinduction in einem Stromzweige bei den Messungen mit Wechselströmen geltend macht.

Ich glaube annehmen zu dürfen, dass die Selbstinduction in dem aus einem langen Draht hergestellten Widerstand von 1000 S.-E. grösser ist, als die Selbstinduction der compensirenden Summe kleinerer Widerstände, die bifilar ge-

1) Wien, l. c. p. 617.

wickelt sind und überhaupt keine Selbstinduction merklich werden lassen. Nun macht es zunächst wieder einen Unterschied, mit welchem Pol des Inductors die Rolle mit Selbstinduction verbunden ist. Der Ton des Telephons hat ein besseres Minimum, wenn sie an das äussere Ende und der Rheostat an das innere Ende der Spirale angeschlossen ist, als bei umgekehrter Verbindung. Die Drahtrolle zeigt also das entgegengesetzte Verhalten wie ein Flüssigkeitswiderstand. Ist die Rolle mit dem äusseren Ende des Inductors verbunden und gegen den Rheostaten abgeglichen, so erlischt der Ton des Telephons fast vollkommen, wenn man die Rolle mit der Hand berührt oder sonstwie den betreffenden Zweig zur Erde ableitet; Berührung eines nicht isolirten Punktes auf der Seite des Rheostaten verstärkt dagegen den Ton. Trotzdem hat diese Veränderung des Tonminimums keine andere Wirkung auf die Abgleichung, als dass bei schlechtem Minimum eine grössere Widerstandsänderung erforderlich ist, um eine merkliche Veränderung der Intensität und Klangfarbe herbeizuführen. Die Nebenschaltung eines Condensators zur Rolle verdirbt stets das Minimum. Wurde ein beiderseits mit Stanniol belegter dicker Spiegelglasstreifen neben die Rolle geschaltet und diese mit dem inneren Ende des Inductors verbunden, so liess sich das Minimum wieder etwas verbessern, wenn man den anderen Zweig zur Erde ableitete. In keinem Falle aber lag Veranlassung vor, eine merkliche Aenderung des scheinbaren Widerstandes der Rolle zu vermuthen. Es wird also der Bereich der Anwendbarkeit des Telephons zu Widerstandsmessungen lediglich davon abhängen, bis zu welchem Betrage man Drahtwiderstände scheinbar inductionsfrei herstellen kann. Die Versuche, welche von den Herren Bouty und Foussereau[1]) gegen die Anwendbarkeit der telephonischen Messungen geltend gemacht wurden, widersprechen meiner Auffassung nur insofern, als bei diesen Messungen an bifilar gewickelten Drahtwiderständen von 10 000 und 100 000 Ohm in den Zweigen der Brücke noch eine Einstellung auf das Tonminimum möglich war, während bei meiner Versuchs-

1) Bouty u. Foussereau, Journ. de Phys. (2) 4. p. 419. 1885.

anordnung jede Möglichkeit einer Messung fortfällt, wenn die Widerstände so gross werden und die Bifilarwickelung beibehalten wird. Auch das bei der Messung grosser Flüssigkeitswiderstände von mir angewandte Verfahren, den zu messenden Widerstand zu einer inductionsfreien Drahtrolle von 1000 S.-E. parallel zu schalten und den Widerstand dieser Combination zu bestimmen, lässt sich bei grossen Drahtwiderständen nicht mehr benutzen.

§ 4. Herstellung grosser inductionsfreier Drahtwiderstände. Die Wickelungsmethode Chaperon's erscheint als das einzige Mittel, Widerstandsrollen von 10000 S.-E. und darüber für Messungen mit Wechselströmen brauchbar zu machen. Jedoch wird auch auf diesem Wege kein vollkommenes Tonminimum erreicht, wenn die Widerstände grösser als einige Tausend Siemens-Einheiten sind und aus dickerem Draht hergestellt werden, womit zusammenhängt, dass man Messungen grösserer Widerstände nicht mehr mit der erforderlichen Genauigkeit machen kann. Ich habe mich deshalb bei der Herstellung eines Widerstandskastens zu Telephonmessungen darauf beschränkt, demselben einen Gesammtwiderstand von 21000 S.-E. zu geben, und dabei Nickelindraht von grossem specifischen Widerstande und geringer Dicke verwendet.

Der von J. Obermaier in Nürnberg bezogene, mit Seide besponnene und paraffinirte Draht hat bei einer Dicke von 0,07 mm einen Widerstand von 105,55 S.-E. per Meter bei 15° C. Aus diesem Drahte wurden die Rollen von mehr als 3000 S.-E. gewickelt, während für die kleineren Widerstände Draht von 0,1 mm Stärke gewählt wurde. Der Rheostat umfasste sechs Rollen von 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, zusammen 21000 S.-E., welche ich mit Hülfe eines Siemens'schen Präcisionsrheostaten richtig machte, indem zunächst der Tausender gleich dem Gesammtwiderstande dieses Rheostaten, dann der Zweitausender gleich der Summe aus diesem und dem Tausender u. s. w. gemacht wurde. Diese Abgleichung geschah mit Hülfe des Differentialinductors, während gleichzeitig jede Rolle mit dem Rheostaten nach der Brückenmethode verglichen wurde. Um den Temperatureinflüssen Rechnung tragen zu können, war vorher

der Temperaturcoëfficient des Drahtes an Rollen von mehreren Tausend Einheiten Widerstand untersucht und zu $0{,}0_3 28$ bestimmt worden.

Da die Abgleichung vorgenommen wurde, ehe ich die Wien'sche Abhandlung gelesen hatte, war eine Controle derselben mit constantem Strom nicht ausgeführt worden. Ich habe eine solche nachträglich eintreten lassen und jede Rolle nach der Brückenmethode mit constantem Strom und Galvanometer gemessen, wobei wieder der früher benutzte Rheostat als Vergleichswiderstand diente. Die Abweichungen der so gemessenen Widerstände von ihrem Nennwerth betrug für keine Rolle mehr als $^1/_{20}$ Proc.; die Rollen von 1000 und 2000 S.-E. erschienen bis auf 0,01 resp. 0,02 Proc. richtig. Jedenfalls werden auch die grösseren Abweichungen durch Beobachtungsfehler hinreichend erklärt. Gleichwohl befriedigt mich der Versuch, einen Rheostaten mit grossen Widerständen für Wechselstrommessungen herzustellen, keineswegs, da ich bei der Untersuchung von stark verdünnten Flüssigkeiten und Graphitwiderständen, deren Widerstand zwischen 10000 und 20000 S.-E. betrug, die Einstellung auf das Tonminimum um so schwieriger fand, je mehr Rollen hintereinander geschaltet waren. Ein ungeübter Beobachter wird aber gar keine brauchbaren Resultate mehr erhalten, wo mein durch lange Uebung geschärftes Ohr Schwierigkeiten findet. Man wird also im allgemeinen darauf verzichten müssen, grosse Drahtwiderstände mit Hülfe von Wechselstrom und Telephon direct zu messen. Ueberhaupt empfiehlt es sich nicht, eine directe Vergleichung der Widerstände mit einem Rheostaten vorzunehmen, wenn die Widerstände erheblich mehr als einige Tausend Einheiten betragen, selbst bei der Messung stark verdünnter Electrolyte nicht, da die Verwendung allzu dünner Drähte in den Rheostaten nicht ganz unbedenklich ist und die Rollen aus Neusilber- oder Nickelindraht bei der Herstellung nach der Chaperon'schen Methode nur bis zu 3000 S.-E. genügend inductionsfrei werden, falls man nicht unter eine Drahtstärke von 0,1 mm heruntergehen will.

Ich habe es deshalb vorgezogen, zu dem früher angegebenen Verfahren[1]) zurückzukehren und grosse Flüssigkeits-

1) A. Elsas, Wied. Ann. 42. p. 171. 1891.

widerstände in Nebenschluss zu einer inductionsfreien Drahtrolle zu bringen, um aus dem Widerstand R dieser Combination und dem bekannten Widerstand R_1 der Hülfsrolle den gesuchten Widerstand W nach der Formel $W = R_1 R / (R_1 - R)$ abzuleiten. Zu diesem Zwecke habe ich die Rollen aus dem Rheostaten, welcher zur Prüfung des Chaperon'schen Wickelungsverfahrens gedient hatte, durch andere ersetzt, deren zwei 1000 S.-E., die anderen vier je 500 S.-E. Widerstand besitzen. Nur die beiden ersteren Rollen sind nach dem Verfahren von Chaperon gewickelt. Die Summe ihrer Widerstände ist genau gleich der Summe der 500-Rollen.

Unter gleichzeitiger Benutzung dieses und des Siemens'schen Rheostaten lassen sich inductions- und polarisationsfreie Widerstände bis zu 5000 S.-E. direct messen. Grössere Widerstände werden neben die beiden Tausender geschaltet, während die übrigen Rollen der Abgleichung dienen, welche bei charakteristischem Minimum auf $\pm 0{,}1$ S.-E. sicher gemacht werden kann. Bei dieser Fehlergrenze ergibt die Formel $W = 2000 R / (2000 - R)$, dass die Messung bei einem Widerstande von 6000 S.-E. bis auf etwa 0,02 Proc., bei 20000 S.-E. aber immer noch bis auf 0,05 Proc. genau wird.

Marburg, im September 1891.

VI. *Das Telephon als optischer Apparat zur Strommessung. II; von Max Wien.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 11—13.)

In dem ersten Theil der vorliegenden Arbeit[1]) habe ich in Aussicht gestellt, das „optische Telephon" in seiner definitiven Form ausführlicher zu beschreiben. Dies soll im Folgenden geschehen.

Principiell ist wenig geändert: statt vor einem Magnet schwingt die Membran zwischen zwei Magneten. Die Pole derselben (NS, $N'S'$) sind so angeordnet, dass sich immer zwei ungleichnamige gegenüberstehen (cf. Fig. 11). Die vier Electromagnete ($e_1 - e_4$), welche den constanten Magneten als Polstücke dienen, sind in der Weise geschaltet, dass durch einen hindurchgehenden Strom immer der eine constante Magnet verstärkt, der andere geschwächt wird. Denkt man sich den einen Magnet mit seinen Polstücken hinweg, so bleibt die gewöhnliche Telephonanordnung übrig. Der zweite Magnet ist hinzugefügt, weil erstens durch ihn die Wirkung verdoppelt wird und ferner, weil die einseitige Durchbiegung der Platte fort fällt. Infolge dessen schwingt die Platte gleichmässiger, und man kann jeden der Magnete viel stärker machen, ohne dass ein Berühren und Festhalten der Platte durch denselben zu befürchten wäre, da die Anziehung immer nur gleich der Differenz der beiden Magnete ist.

Alles übrige sind nur Aenderungen, welche zum bequemeren Gebrauch des Telephons als optisches Messinstrument dienen.

Im einzelnen ist der Apparat folgendermaassen construirt (cf. Taf. VI Fig. 12 und 13).[2])

Abgesehen von dem Holz- und Messinggestell besteht

---

1) M. Wien, Wied. Ann. 42. p. 593. 1891.

2) Der Apparat wurde von dem Mechaniker Hrn. W. Oehmke Berlin N. W. Dorotheenstr. 35 zu meiner vollen Zufriedenheit angefertigt.

das optische Telephon aus drei Theilen: Membran, Magnete und Spiegelübertragung.[1])

Die Membran besteht aus gewelltem Neusilber- oder Messingblech und muss beim Ausschlagen einen kräftigen Eigenton zeigen.

Sie ist mit sechs Schrauben an einem Messingrahmen (Fig. 12 *R*) befestigt und kann herausgenommen und durch andere ersetzt werden. In der Mitte der Membran befindet sich auf jeder Seite ein rundes Stück weichen Eisens (Fig. 12 *E*, Fig. 13 *E* und E_1). Dieselben sind voneinander durch ein Holzstück getrennt[2]) und mit Hülfe eines Messingstiftes (Fig. 13 *A*), der ein Gewinde besitzt, an die Platte festgeschraubt. Die Eisenstücke können durch andere von grösserer oder geringerer Dicke ersetzt werden, wodurch das Gewicht der Membran und damit ihr Eigenton verändert wird.

Die Magnete (Fig. 12 und 13 *MM'*) sind starke Hufeisenmagnete aus Wolframstahl; sie tragen an ihren Enden seitlich kleine Electromagnete (Fig. 14 und 15 $e_1 - e_4$), welche den Eisenstücken der Platte unmittelbar gegenüberstehen. Diese Electromagnete sind ebenso construirt, wie beim Telephon von Siemens und Halske und haben jeder etwa 100 S.-E. Widerstand.

Jeder der Hufeisenmagnete ruht auf zwei horizontalen Schrauben (Fig. 12 und 13 σ und σ') und ist um deren Verbindungslinie als Axe mit Hülfe einer Schraube (Fig. 12 S_1 resp. S_2) drehbar. Diese Drehung hat den Zweck, eine mikrometrische Näherung der Magnetpole an die Platte zu ermöglichen.

Der Uebertragungsapparat besteht aus dem Spiegel selbst, der Feder, die ihn trägt, und der Einrichtung, woran die Feder befestigt ist und welche eine horizontale und verticale Bewegung gestatten muss.

1) Wie ich kürzlich bemerkte, hat Hr. G. Hansemann, Wied. Ann. **21.** p. 548. 1884, zu manometrischen Zwecken eine ganz ähnliche Spiegelübertragung benutzt, die sich allerdings zur Messung von Vibrationen nicht eignen würde.

2) Dies geschieht, damit die Magnete sich nicht zu nahe gegenüberstehen, und die wirksamen von *N* nach *S*, resp. *N'* nach *S'* (Fig. 11) verlaufenden Kraftlinien sich nicht gegenseitig stören.

Der Spiegel (Fig. 13 *S*) ist etwa 30 mm² gross, aus dünnem Glas und muss sehr eben geschliffen sein, um scharfe Bilder zu liefern.

Die Feder besteht aus Nickelblech, welches sich sehr dünn walzen lässt. Länge und Stärke richten sich nach der Tonhöhe, mit der man zu arbeiten gedenkt. Auf diese Feder drückt etwa 1 mm vom Einklemmungspunkt der schon erwähnte Stift *A*, der in der Mitte der Membran befestigt ist, und bewirkt so die Uebertragung der Bewegung der Membran auf den Spiegel.

Die Schraube s_1 (Fig. 13) klemmt die Feder ein; löst man dieselbe, so kann durch die Schraube s_2 die Länge der Feder mikrometrisch regulirt werden, was bei der Einstimmung wichtig ist.[1]) Die Schraube s_3 befestigt den ganzen Uebertragungsapparat an dem Messingbalken *B*, der mit dem Rahmen *R* (Fig. 12) in fester Verbindung ist und gestattet zugleich die Horizontalbewegung, wodurch die Feder stärker oder schwächer gegen den Stift *A* gedrückt werden kann.

Schliesslich ist noch der Stöpselumschalter *u* (Fig. 13) zu erwähnen, durch welchen die vier kleinen Electromagnete ($e_1 - e_4$) hintereinander oder parallel geschaltet werden können, sodass der Widerstand des Apparates 25, 100 oder 400 Siemens beträgt.

Wie schon im ersten Theil erwähnt, habe ich in Verbindung mit dem optischen Telephon als Stromunterbrecher immer eine electromagnetisch getriebene Eisensaite benutzt. Da dort nur das Princip derselben dargestellt ist, und sie sich als sehr praktisch erwiesen hat, will ich auch von diesem Apparat eine genauere Beschreibung geben. (Hierzu Taf. VI Fig. 14).[2])

Ueber einem Holzgestell (schraffirt gezeichnet) ist ein ca. 1 mm dicker Draht ($D_1 - D_2$) von nicht zu weichem Eisen ausgespannt. Ueber der Mitte desselben befindet sich ein Electromagnet (*M*), welcher auch auf dem Holzgestell befestigt ist. Derselbe ist von 1 mm dickem Kupferdraht

1) Vgl. I p. 397.

2) Der Apparat wurde von dem Mechaniker Hrn. O. Wolff, Berlin S. W. Alexandrinenstr. 14 exact und gut hergestellt.

gewickelt und hat etwa 1 S. Widerstand. Das Polstück P kann der Saite beliebig genähert werden. Zu beiden Seiten des Electromagnets sind zwei Platindrähte (d_1 d_2) an die Saite angelöthet, welche in zwei Quecksilbernäpfe (q_1 q_2) tauchen. Letztere sind durch Doppelschrauben (s_1 s_2) verstellbar und lassen sich mittelst der Schrauben S_1 S_2 abnehmen, um sie bequem reinigen und mit frischem Quecksilber füllen zu können. Der Quecksilbercontact q_1 und die linke Seite des Apparats dienen zum Treiben der Saite, q_2 zur Unterbrechung des primären Stroms eines Inductoriums. Es geht also links der Strom von der Batterie I über K_1 D_1 d_1 q_1 K_3 M und K_2 nach der Batterie zurück, rechts der andere Strom von der Batterie II nach K_5, D_2, d_2, q_2 und K_4 durch das Inductorium zur Batterie zurück. Zur Verminderung des Unterbrechungsfunkens können zwischen $K_2 - K_3$ und K_4 und K_5 Nebenschlüsse gemacht werden.

Die Tonhöhe kann durch Verschieben der Stege (σ_1 σ_2) und durch Spannen der Saite mittelst der Schraube S_3 in weiten Grenzen geändert werden (50—500 Schwingungen in der Secunde). Die Schraube S_3 wirkt an dem langen Arm eines Hebels (H), der um A drehbar ist; durch dieselbe kann daher die Tonhöhe um sehr geringe Beträge geändert werden, wodurch ein feines Einstimmen ermöglicht ist. Die Saite ist an dem anderen Arm des Hebels H in der Weise befestigt, dass sie auf einem Kreisbogen ruht, der in A seinen Mittelpunkt hat. Infolge dessen bleibt die Saite beim Anziehen der Schraube S_3 immer in derselben Höhe, die Quecksilbercontacte bleiben ungeändert und die Saite schwingt ruhig weiter.

Die Vorzüge des Instrumentes sind: ein sehr sicherer Gang, ein grosser Tonbereich, die Möglichkeit die Tonhöhe zu ändern, ohne dass die Saite zu schwingen aufhört.

Nach der Beschreibung dieses Hülfsapparates kehre ich wieder zum optischen Telephon zurück.

Die Art und Weise der Einstimmung und die Eigenschaften desselben sind schon im ersten Theile ausführlicher besprochen; ich will nur einzelne Punkte, die sich inzwischen geändert oder sich als besonders wichtig erwiesen haben, hier noch hervorheben.

Die Einstimmung geschah früher in der Art, dass zwar der Tonbereich, in welchem man arbeiten wollte, dem Apparate vorgeschrieben werden konnte, indem die Dicke der Membran und das Gewicht des Eisenstückes in der Mitte derselben entsprechend gewählt wurde. Nachdem jedoch einmal die Feder mit Spiegel und die Membran aufeinander eingestimmt waren, musste schliesslich die Periode des Stromes nach dem Eigenton des Apparates regulirt werden, da sich derselbe nun nicht mehr in bequemer Weise ändern liess.

Bei dem neuen Apparate konnte dies in folgender Art geschehen:

Infolge der kräftigen Magnete gegenüber den Eisenplatten (EE') der Membran, sind ihre Schwingungen stark gedämpft, und je näher man mittelst der Schrauben S_1 und S_2 (Fig. 13) die Magnete bringt, desto stärker ist die Dämpfung. Infolge der Dämpfung wird der Eigenton der Membran vertieft [1]), je stärker die Dämpfung, desto tiefer der Ton. Auf diese Weise kann man durch Nähern der Magnete den Eigenton um 1—2 Proc. ändern.

Liegt also der Eigenton des Apparates in der Nähe der Periode des Stromes, so braucht man zur definitiven Einstimmung nur einen schwachen Strom durch den Apparat zu schicken, sodass ein passender Ausschlag entsteht und während man denselben beobachtet, an den Schrauben S_1 S_2 zu drehen, bis er ein Maximum zeigt.

Es ist dies für die Anwendung von grosser Wichtigkeit, besonders wenn es sich darum handelt, mit einem Strom von bekannter Periode zu arbeiten.

Man hat nur den Ton der unterbrechenden Saite mit dem einer bekannten Tonquelle, z. B. einer Stimmgabel in Uebereinstimmung zu bringen und hierauf den Apparat einzustimmen. Die Periode des Stromes ist durch die Schwingungszahl der Stimmgabel gegeben, und die Uebereinstimmung kann jeden Augenblick durch Anschlagen derselben controlirt werden.

Die wichtigsten Eigenschaften des optischen Telephons

---

1) $T' = T\sqrt{1 + \left(\frac{\lambda}{\pi}\right)^2}$, worin T Schwingungsdauer ohne Dämpfung, T' mit Dämpfung, λ das logarithmische Decrement ist.

sind: Proportionalität des Ausschlages mit der Stromamplitude und grosse Empfindlichkeit, aber nur für einen Strom der Periode, auf welche der Apparat eingestimmt ist.

Die Proportionalität ist im ersten Theile genügend bewiesen.

Die Empfindlichkeit des neuen Apparates ist etwas grösser, wie früher: 1 Scalenth. Ausschlag für eine mittlere Stromintensität von ca. $3 . 10^{-7}$ Amp. Gegenüber den neueren Galvanometern erscheint diese Empfindlichkeit nicht sehr gross. Es hat jedoch 1 Scalenth. Ausschlag hier eine ganz andere Bedeutung, wie dort. Das helle Lichtband[1]), welches man im Fernrohr beobachtet, steht vollkommen fest und kann die Breite desselben bequem auf $^1/_{10}$ Scalenth. abgelesen werden. — Besonders empfindlich ist die Einstellung auf den Strom Null, da jedes Unklarwerden des Spaltbildes sofort merklich wird. Die Nulleinstellung geschieht am besten auf folgende Weise. In dem Spalt werden zwei sehr dünne Drähte über Kreuz unter einem kleinen Winkel aufgespannt. Der Schnittpunkt der beiden Linien erscheint dann nicht als Punkt, sondern als eine kurze Linie. Dieselbe wird, sowie der Spiegel schwingt, länger. Man stellt darauf ein, wenn die Linie am kürzesten erscheint. Ich habe zur Nulleinstellung bei constantem Strom ein Galvanometer benutzt, welches für ca. 10^{-8} Amp. 1 Scalenth. Ausschlag hatte; jedoch war die Einstellung mit dem optischen Telphon im allgemeinen genauer.

Trotz dieser grossen Empfindlichkeit schadet es gar nichts, wenn einmal ein sehr starker Wechselstrom hindurchgeht: die Einstimmung leidet nicht und man kann sofort weiter beobachten. Diese Eigenschaft neben der vollkommenen Dämpfung und der Unabhängigkeit vom Erdmagnetismus machen den Apparat beim Gebrauch ausserordentlich bequem.

Für die Anwendungen ist die Eigenschaft des optischen Telephons, dass der Ausschlag für einen Strom jeder anderen Periode mehr als 100 mal kleiner ist, als für einen Strom der Periode, auf welche es eingestimmt ist, von der grössten Bedeutung. Ich will dies kurz begründen:

---

1) Vgl. I. p. 596.

Der Strom eines Inductoriums, dessen primäre Leitung n mal in 2π Secunden unterbrochen wird, lässt sich in der Form darstellen:

$$J = \alpha_1 \sin nt + \alpha_2 \sin 2nt + \alpha_3 \sin 3nt + \cdots$$

Offenbar ist α_1 bei weitem grösser, wie jede andere Amplitude, besonders wenn man ein Inductorium mit festem Eisenkern anwendet. Es sei z. B. $\alpha_2 = \frac{1}{10}\alpha_1$; nun ist die Empfindlichkeit für den Strom der Periode n mehr als 100 mal so gross, als für jede andere Periode. Demnach wird der Ausschlag für den Grundton mehr als 1000 mal so gross sein, wie für den Strom der Periode $2n$: es kann letzterer, sowie der aller übrigen Perioden gegenüber dem Ausschlag für den Grundstrom vernachlässigt werden: Das optische Telephon reagirt auf den Strom des Inductoriums so, als wenn derselbe nur aus $J = \alpha_1 \sin nt$ bestände, also eine einfache Sinusschwingung wäre.

Es wirkt somit der Apparat auf eine Summe von Sinusströmen, wie ein Resonator auf eine Summe von Sinusschwingungen der Luft.

Es kommen nun Fälle vor, bei denen im Brückenzweig der Wheatstone'schen Brücke der Strom der Grundperiode (α_1) verschwindet, die Ströme der höheren Perioden jedoch noch alle mehr oder weniger stark vorhanden sind. Ein Beispiel hierzu ist schon im ersten Theile bei der Messung von Flüssigkeitswiderständen (p. 614) besprochen; andere folgen in der nächststehenden Abhandlung.

Bei Anwendung des Hörtelephons treten die Ströme höherer Perioden als Obertöne auf und können so stark sein, dass das Verschwinden des Grundtones in den obigen Fällen oft überhaupt nicht mehr herauszuhören ist; jedenfalls verursachen sie immer Fehler in der Einstellung.[1]) Aus demselben Grunde kann auch das Dynamometer hier nicht benutzt werden. Das optische Telephon hingegen ist für die Ströme höherer Perioden sehr unempfindlich, und man erhält meist ohne weiteres den Ausschlag Null, wenn der Strom der *Grundperiode* verschwindet. Das Spaltbild erscheint scharf, obgleich die Ströme höherer Periode oft noch so stark

1) I. p. 616.

sind, dass der Ton des miteingeschalteten Hörtelephons im ganzen Zimmer vernehmlich ist.

Es kann vorkommen, dass die Ströme der höheren Perioden so stark sind, dass sie doch einen kleinen Ausschlag hervorrufen. Derselbe macht sich dadurch bemerkbar, dass es überhaupt nicht gelingt, das Spaltbild ganz scharf zu erhalten: man hat ein Minimum statt Null. Es würde dies keinen Einstellungsfehler hervorrufen, da wegen der Superposition kleiner Wellenbewegungen Minimum und Nullpunkt an dieselbe Stelle fallen. Da jedoch die Einstellung auf ein Minimum ungenau ist, so ist es besser, in diesen Fällen in den Hauptzweig eine passende Inductionsrolle mit Eisenkern einzuschalten. Hierdurch wird allerdings auch der Strom der Grundperiode geschwächt, aber die Ströme höherer Perioden noch viel mehr, da der „scheinbare Widerstand" ($\sqrt{w^2 + n^2 p^2}$) der Rolle mit n stark zunimmt. So erhält man auch hier leicht den Ausschlag Null. Wegen der Empfindlichkeit des Apparates ist die Genauigkeit der Einstellung noch immer vollkommen genügend.

Physik. Inst. der Univ. Berlin, Juli 1891.

VII. *Messung der Inductionsconstanten mit dem „optischen Telephon"; von Max Wien.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 15—26.)

Durch die vielfache Anwendung, welche die Wechselströme in neuerer Zeit in Wissenschaft und Technik gefunden haben, hat die Messung der Inductionsconstanten, d. h. des Selbstpotentials, des gegenseitigen Inductionscoëfficienten und der Capacität eine ähnliche Bedeutung erlangt, wie die des galvanischen Widerstandes.

Es soll im Folgenden eine Methode beschrieben werden, welche es gestattet, die Inductionsconstanten in ähnlicher Art und mit annähernd derselben Genauigkeit zu messen, wie Widerstände.

Ich habe früher [1]) das Selbstpotential von Rollen in der Weise bestimmt, dass die Ausschläge des optischen Telephons bei verschiedenen Einstellungen der Wheatstone'schen Brücke miteinander verglichen wurden. Im Folgenden soll nur die *Nulleinstellung* der Brücke zur Anwendung kommen.

Es ist also vor allem die Bedingung dafür aufzustellen, dass ein Sinusstrom von der Periode n im Brückendraht verschwindet, wenn die vier Zweige der Brücke Widerstand, Selbstinduction und Capacität besitzen.

Es sei mir gestattet, den Ausdruck für die Amplitude eines Wechselstroms im Brückenzweige noch einmal kurz abzuleiten, indem ich mich dabei an die einschlägigen Arbeiten von Oberbeck [2]) und Lord Rayleigh [3]) anschliesse.

Die Potentialdifferenz V an den beiden Endpunkten eines Leiters ist bei constantem Strom mit der Stromintensität J durch die Gleichung

$$V = wJ$$

verbunden.

---

1) M. Wien, Wied. Ann. **42.** p. 603. 1891.

2) Oberbeck, Wied. Ann. **17.** p. 820. 1882.

3) Lord Rayleigh, Proc. of the Roy. Soc. **49.** p. 203. 1891.

Bei dem periodischen Strom $J = e^{int}$ besteht dieselbe Gleichung $V = wJ$, wenn der Leiter ohne merkliche Selbstinduction oder Capacität ist. Wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, so treten neue electromotorische Kräfte innerhalb des Zweiges auf. Hat der Leiter das Selbstpotential p, so ist für einen variablen Strom:

$$V = wJ + p\frac{\partial J}{\partial t}$$

und für den Strom $J = e^{int}$:

$$V = we^{int} + inp\,e^{int} = (w + inp)\,e^{int}.$$

Ist ausserdem ein Condensator von der Capacität c eingeschaltet, so ist für einen variablen Strom:

$$V = wJ + p\frac{\partial J}{\partial t} + \frac{1}{c}\int J\,dt,$$

oder für $J = e^{int}$:

$$V = \left(w + inp + \frac{1}{inc}\right)e^{int} = \left\{w + i\left(np - \frac{1}{nc}\right)\right\}e^{int}.$$ [1])

Es bleibt also auch für den Strom e^{int} die Proportionalität zwischen Potentialdifferenz und Stromintensität bestehen, nur muss man als Proportionalitätsfactor statt des Widerstandes w den Widerstandsoperator $a = w + inp + 1/inc$ einführen: $V = aJ$.

Bei einem verzweigten Leitersystem gelten, wenn im Hauptzweig, dem Sitz der electromotorischen Kraft, der constante Strom $J = 1$ fliesst, die Kirchhoff'schen Gleichungen:

$$\Sigma(k) \;= 0 \quad \text{für jeden Verzweigungspunkt,}$$
$$\Sigma(kw) = 0 \quad \text{für jeden Kreisumlauf,}$$

k ist darin das Verhältniss der Stromintensität in dem betreffenden Zweige zu der des Hauptzweiges, also ein echter Bruch.

Wenn im Hauptzweig der periodische Strom $J = e^{int}$ ist, so gelten analog die Gleichungen $\Sigma(k) = 0$, $\Sigma(ka) = 0$, worin k das Verhältniss der Stromamplitude des betreffenden Zweiges zu der des Hauptzweiges ist, also im allgemeinen eine complexe Zahl $k = \mu + i\nu$.[2])

1) Ist $np = 1/nc$, so bleibt w allein stehen, d. h. der Zweig verhält sich als ob er weder Selbstinduction noch Capacität besässe. Ich habe dies zur Messung von Flüssigkeitswiderständen benutzt. l. c. I. p. 613.

2) Oberbeck, l. c. p. 822.

Wenn statt des Stromes e^{int} ein einfacher Sinusstrom $J = \sin nt$ durch das System geht, so erhält man die Amplitude (α) und die Phasendifferenz (ε) jedes Zweiges im Vergleich zum Hauptzweige durch die Beziehungen:

$$\alpha = \operatorname{mod}(k) = \sqrt{\mu^2 + \nu^2}, \quad \operatorname{tg} \varepsilon = -\frac{\nu}{\mu}.$$

Die Einführung des Stromes e^{int} dient nur zur Vereinfachung der Rechnung und soll im Folgenden immer beibehalten werden.

Wie von einem Widerstand, so kann auch von einem Widerstandsoperator eines verzweigten Leiters gesprochen werden, wobei beide dieselbe Form haben, da sie mit Hülfe derselben Gleichungen berechnet werden, z. B. bei einer Stromschleife (Fig 17):

$$w = \frac{w_1 w_2}{w_1 + w_2}, \qquad a = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2}.$$

Dieser so berechnete Widerstandsoperator eines verzweigten Leiters ist auch complex $a = a' + ia''$, jedoch ist der reelle Theil (a') nicht wie bei einem einfachen Leiter = dem Widerstand, sondern es treten Glieder hinzu, welche von der Periode abhängig sind.

Dieselben entstehen dadurch, dass bei Multiplication zweier Widerstandsoperatoren das Product der beiden imaginären Theile derselben neue reelle Glieder liefert. In ähnlicher Weise treten auch in dem Widerstandsoperator eines Zweiges durch gegenseitige Induction neue reelle Glieder hinzu, welche von der Periode abhängig sind.

Experimentell verhält sich auch hier der reelle Theil des Widerstandsoperators (a') immer genau wie ein Widerstand. Ich werde deshalb im Folgenden a' den „modificirten Widerstand" nennen und mit w' bezeichnen. Derselbe ist also mathematisch definirt: der reelle Theil des Widerstandsoperators; physikalisch: die Grösse, welche bei Wechselstrom als Widerstand des Zweiges oder der Verzweigung auftritt.[1])

---

1) Nicht zu verwechseln mit dem „scheinbaren Widerstand":

$$s = \sqrt{w^2 + n^2 p^2}$$

Die Engländer (Heaviside, Rayleigh u. a.) benennen den scheinbaren Widerstand s „impedance", $a' = w'$ „effective resistance", p' „effective induction".

Ebenso kann auch das Selbstpotential geändert erscheinen ich werde dasselbe dann „modificirtes Selbstpotential“ nennen und mit p' bezeichnen. Offenbar sind w' und p', nicht w und p, die Grössen, auf welche es in der That ankommt, und welche die Intensität des Wechselstromes in den verschiedenen Zweigen bedingen.

Einen besonderen Fall von Stromverzweigung, welcher von allgemeinerer Bedeutung ist, will ich als Beispiel speciell durchführen.

Ein Zweig enthalte die electrostatische Capacität c (z. B. ein Kabel oder eine eng gewickelte Rolle). Diesen Fall kann man so auffassen, als ob der Zweig keine Capacität besässe, und seine Enden mit einem parallel geschalteten Condensator von der Capacität c verbunden wären; dadurch erhält man eine Stromschleife. (Fig. 16.)

Die Zuleitungen zu den Condensatorplatten sollen keinen merklichen Widerstand oder Selbstinduction besitzen (w und np klein gegen $1/nc$) Dann ist der Widerstandsoperator des Condensatorzweiges: $a_1 = 1/inc$. Der andere Zweig enthält Widerstand und Selbstinduction, also $a_2 = w_2 + inp_2$:

$$a = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} = \frac{(w_2 + inp_2)}{(w_2 + inp_2)\,inc + 1}.$$

Trennt man den reellen und imaginären Theil, so ist:

$$a' = w' = \frac{w_2}{(1 - n^2 c p_2)^2 + n^2 c^2 w_2^2}, \qquad np' = \frac{np_2 - n^3 c p_2^2 - n c w_2^2}{(1 - n^2 c p_2)^2 + n^2 c^2 w_2^2}.$$

Sowohl Widerstand wie Selbstpotential erscheinen durch die Capacität des Zweiges verändert.

Aus obiger Gleichung für a ergibt sich, dass man den Widerstandsoperator eines Zweiges mit Capacität erhält, indem man bildet:

$$a = \frac{(a)}{1 + inc(a)},$$ [1])

worin (a) der Widerstandsoperator, ohne Berücksichtigung der Capacität ist.

Die Stromamplitude im Brückenzweig der Wheatstone'schen Brücke (Fig. 17), bei gegebener electromotorischer Kraft E

1) In etwas anderer Weise schon von Oberbeck, l. c. p. 820 u. ff. abgeleitet und benutzt.

im Hauptzweig, lässt sich mit Hülfe der obigen, auf Wechselströme erweiterten Kirchhoff'schen Gleichungen in ganz derselben Weise berechnen, wie für constanten Strom und hat auch ganz dieselbe Form. Sie ergibt sich, wenn die Brücke nahezu im Gleichgewicht ist, als[1]):

$$\frac{\dfrac{(a_1 a_4 - a_2 a_3) E}{a_1 + a_2 + a_3 + a_4}}{\left[a + \dfrac{(a_1 + a_3)(a_2 + a_4)}{a_1 + a_2 + a_3 + a_4}\right]\left[A + \dfrac{(a_1 + a_2)(a_3 + a_4)}{a_1 + a_2 + a_3 + a_4}\right]}.$$

Hierin ist A der Widerstandsoperator des Hauptzweiges selbst, und

$$\frac{(a_1 + a_2)(a_3 + a_4)}{a_1 + a_2 + a_3 + a_4}$$

der Widerstandsoperator der Zweige 1 — 4 zwischen den Punkten A und B: der äussere Widerstandsoperator des Hauptzweiges, im Gegensatz zu A dem inneren. Ebenso ist a der innere Widerstandsoperator des Brückenzweiges, und

$$\frac{(a_1 + a_3)(a_2 + a_4)}{a_1 + a_2 + a_3 + a_4},$$

der äussere, gleich dem der Zweige 1 — 4 zwischen den Punkten C und D.

Wie erwähnt, soll im Folgenden nur die Nulleinstellung zur Anwendung kommen. Demnach interessirt uns der Nenner nur insofern, als sich die günstigste Anordnung der Brücke für Wechselströme daraus ableiten lässt. Lord Rayleigh[2]) stellt dafür die Bedingungen auf:

$$\text{Mod.}\,(a) = \text{Mod.}\,\frac{(a_1 + a_3)(a_2 + a_4)}{a_1 + a_2 + a_3 + a_4},$$

$$\text{Mod.}\,(A) = \text{Mod.}\,\frac{(a_1 + a_2)(a_3 + a_4)}{a_1 + a_2 + a_3 + a_4}.$$

Der Modul eines Widerstandsoperators ist gleich dem „scheinbaren Widerstand", also heisst das nichts anderes, als dass im Hauptzweig, wie im Brückenzweig der innere scheinbare Widerstand gleich dem äusseren sein muss, — ganz analog den Bedingungen für constanten Strom. Die Erfüllung dieser Bedingungen ist bei Wechselströmen deshalb schwieriger, weil man ausser mit dem Widerstand, noch mit dem Selbstpoten-

1) Rayleigh, l. c. p. 207.
2) Rayleigh, l. c. p. 309 u. 310.

tial und der Capacität der Zweige zu rechnen hat. Man hat dabei jedoch auch einen grossen Vortheil gegenüber dem constanten Strom, indem man im Haupt- und Brückenzweig den Strom transformiren kann, d. h. einen Strom hoher Spannung und geringer Intensität in einen solchen geringer Spanung und hoher Intensität verwandeln kann und um gekehrt.

Zu diesem Zwecke benutzte ich ein Inductorium, diesen primäre Rolle aus vier Spulen nebeneinander von je ein Siemens Widerstand bestand; dieselben konnten hintereinander und parallel geschaltet werden, sodass man in der primären Rolle 0,25 bis 4 Siemens hatte. Ebenso bestand die secundäre Rolle aus vier Spulen zu je 100 Siemens, also 25—400 Siemens, wenn sie parallel oder hintereinander geschaltet wurden.

Waren nun in den vier Zweigen der Brücke kleine Widerstände, so wurde ein unterbrochener constanter Strom hineingeschickt, die primäre Rolle des Inductoriums in den Brückenzweig gebracht und die secundäre mit dem optischen Telephon verbunden. Waren die Widerstände gross, so wurde das Inductorium mit passender Schaltung in den Hauptzweig gebracht, während in den Brückenzweig das Telephon direct eingeschaltet wurde, dessen Widerstand auch 25—400 Siemens betrug, sodass immer in den sechs Zweigen des Brückensystems die Widerstände von derselben Grössenordnung waren.

Auf diese Weise konnte bei sehr verschiedenen Widerständen und Selbstpotentialen in den vier Zweigen der Brücke mit annähernd gleicher Empfindlichkeit gearbeitet werden.

Ich wende mich jetzt zu dem Zähler in dem Ausdruck für die Stromamplitude in dem Brückenzweig: $a_1 a_4 - a_2 a_3$, und wir müssen im Folgenden untersuchen, unter welchen Bedingungen derselbe zu Null wird.

$a_1 a_4 - a_2 a_3$ ist im allgemeinen complex, es müssen also der reelle, wie der imaginäre Theil gleichzeitig Null werden. Demnach lässt sich von vornherein übersehen, dass, auch experimentell, immer zwei Bedingungen erfüllt werden müssen, damit der Strom im Brückenzweig verschwindet. Diese Bedingungen enthalten Beziehungen zwischen p, M, c und Widerstände, welche diese Grössen unter einander zu vergleichen resp. zu messen gestatten.

1. Vergleich zweier Selbstpotentiale. (Fig. 18.) Inductionsrollen in den Zweigen 1 und 2.[1]) Die Widerstandsoperatoren der vier Zweige sind:

$$a_1 = w_1 + inp_1, \quad a_2 = w_2 + inp_2, \quad a_3 = w_3, \quad a_4 = w_4,$$

$$0 = a_1 a_4 - a_2 a_3 = (w_1 + inp_1) w_4 - (w_2 + inp_2) w_3$$
$$= (w_1 w_4 - w_2 w_3) + in (p_1 w_4 - p_2 w_3).$$

Der reelle Theil = 0 gesetzt, gibt:

$$w_1 w_4 - w_2 w_3 = 0.$$

Der imaginäre Theil = 0 gesetzt, gibt:

$$p_1 w_4 - p_2 w_3 = 0$$

oder: $w_1 : w_2 = w_3 : w_4 = p_1 : p_2$.[2])

Da die vier Widerstände bekannt sind, kann man das Verhältniss der Selbstpotentiale berechnen.

p_1 und p_2 kann man im allgemeinen nicht ändern, man muss deshalb w_1 und w_2 so einrichten, dass $w_1 : w_2 = p_1 : p_2$ ist, zugleich aber auch w_3 und w_4 so ändern, dass $w_3 : w_4 = w_1 : w_2$ ist. Es sind dies zwei experimentelle Bedingungen, die nur durch Näherung zu erfüllen sind. Man verfährt dabei am bequemsten in folgender Art. In allen vier Zweigen ein Rheostat, 1 und 2 durch einen Brückendraht mit Schleifcontakt verbunden, ebenso 3 und 4. In die Zweige 1 und 2 werden ausserdem noch die beiden zu untersuchenden Rollen eingeschaltet. Nun verkleinert man zuerst den Strom im Brückenzweig durch Stöpseln, schliesslich durch Verschiebung der Schleifcontacte, indem man erst auf dem einen Draht das Minimum sucht, dann auf dem anderen und so abwechselnd, bis Null erreicht ist.

In den Bedingungsgleichungen kommt die Periode n nicht vor, es muss deshalb, wenn sie erfüllt sind, für jeden beliebigen variablen Strom der Brückenzweig stromlos sein. Man kann daher die Nulleinstellung mit jedem Instrument: Galvanometer, Dynamometer und Telephon machen. Mit dem optischen Telephon erfolgt sie bedeutend leichter, sicherer und empfindlicher, als mit dem Hörtelephon, das bei dieser Methode gewöhnlich angewendet zu werden pflegt. Leichter

1) Die nicht besonders erwähnten Zweige enthalten nur einfache Widerstände ohne merkliches Selbstpotential oder Capacität.

2) Maxwell, Electr. and Magn. 2. § 757.

deshalb, weil auch bei grösseren Ausschlägen jede Verringerung derselben im Fernrohr sofort merklich ist, während das Ohr eine Aenderung der Tonstärke von 20 Proc. eben erst empfindet.[1]) Sicherer, weil die Fehlerquellen, auf welche ich weiter unten (p. 711) zu sprechen komme, geringeren Einfluss haben und sich übersehen lassen. Empfindlicher, weil das optische Telephon an und für sich empfindlicher ist, wie das Hörtelephon. Bei günstiger Anordnung der Brücke ist die Einstellung ebenso genau, wie bei reinen Widerständen, d. h. auf $^1/_{100}$ Proc.

Diese hier besprochene Methode ist die Grundlage für alles übrige und soll im Folgenden mit Methode I oder Fall I bezeichnet werden.

2. Vergleich zweier Capacitäten. (Fig. 19.) In den Zweigen 1 und 2 je ein Condensator parallel geschaltet.

Als Widerstandsoperator eines Zweiges mit parallel geschaltetem Condensator von der Capacität c hatten wir oben gefunden: $a = (a)/(1 + inc(a))$, wo (a) der Widerstandsoperator des Zweiges ohne Condensator ist.

Demnach ist:

$$a_1 = \frac{w_1}{1 + inc_1 w_1}, \quad a_2 = \frac{w_2}{1 + inc_2 w_2}, \quad a_3 = w_3, \quad a_4 = w_4,$$

$$0 = a_1 a_4 - a_2 a_3 = \frac{w_1 w_4}{1 + inc_1 w_1} - \frac{w_2 w_3}{1 + inc_2 w_2} = (w_1 w_4 - w_2 w_3) + inw_1 w_2 (w_4 c_2 - w_3 c_1),$$

$$w_1 w_4 - w_2 w_3 = 0, \qquad w_4 c_2 - w_3 c_1 = 0,$$

$$w_1 : w_2 = w_3 : w_4 = c_2 : c_1 .^{2)}$$

Das experimentelle Verfahren bei der Nulleinstellung ist hier wie in allen folgenden Fällen dasselbe wie im Fall 1 und bietet durchaus keine Schwierigkeiten.

Ist $nc_1 w_1$ und $nc_2 w_2$ klein gegen 1, so kann die Methode keine genauen Resultate geben, weil dann der imaginäre Theil von $a_1 a_4 - a_2 a_3$ gegen den reellen klein ist, also wenig Einfluss auf die Intensität des Stromes im Brückenzweige hat. Da man sowohl bei der Periode n und auch bei w an

1) M. Wien, Wied. Ann. **36.** p. 847. 1889.

2) Oberbeck, l. c. p. 822 u. 827.

gewisse Grenzen gebunden ist, so folgt daraus, dass man nur grössere Capacitäten mit Sicherheit auf diese Weise vergleichen kann.

2'. (Fig. 20.) Hat man wirklich zwei Condensatoren miteinander zu vergleichen, so ist es viel bequemer, dieselben direct in die Zweige 1 und 2 einzuschalten; es ist dann:

$$a_1 = \frac{1}{inc_1} \qquad a_2 = \frac{1}{inc_2} \quad \text{und}$$

$$0 = a_1 a_4 - a_2 a_3 = (w_4 c_2 - w_3 c_1) in, \qquad c_1 : c_2 = w_4 : w_3.$$

Da der reelle Theil immer gleich Null ist, hat man nur eine experimentelle Bedingung zu erfüllen. Es ist dies die älteste Methode zum Vergleich von zwei Capacitäten. Hat man jedoch die Capacität eines Leiters zu bestimmen (z. B. eines Kabels), so muss man die vorige Methode anwenden und im Zweig 2 durch einen passenden Widerstand mit parallelgeschaltetem Condensator bekannter Capacität compensiren.

3. Vergleich eines Selbstpotentials mit einer Capacität.[1]) (Fig. 21.) Inductionsrolle im Zweig 1; parallel geschalteter Condensator im Zweige 4:

$$a_1 = w_1 + inp_1, \quad a_2 = w_2, \quad a_3 = w_3, \quad a_4 = \frac{w_4}{1 + inc_4 w_4},$$

$$0 = a_1 a_4 - a_2 a_3 = w_4 (w_1 + inp_1) - w_2 w_3 (1 + inc_4 w_4)$$
$$= (w_1 w_4 - w_2 w_3) + inw_4 (p_1 - w_2 w_3 c_4),$$

$$w_1 w_4 - w_2 w_3 = 0, \qquad \frac{p_1}{c_4} = w_2 w_3.$$

Aus demselben Grunde, wie im vorigen Falle gibt diese Methode nur beim Vergleich grosser Selbstpotentiale und grosser Capacitäten genaue Resultate.

4. Vergleich eines gegenseitigen Inductionscoëfficienten mit einem Selbstpotential.[2]) (Fig. 22.) Im Zweige 1 befindet sich eine Rolle mit dem Selbstpotential p_1, darüber ist eine zweite Rolle geschoben, welche in den Hauptzweig eingeschaltet ist; der gegenseitige Inductionscoëfficient der beiden Rollen sei M.

Für den Zweig 1 gilt bei variablem Strom die Gleichung:

---

1) **Maxwell**, l. c. **2.** § 778.
2) **Maxwell**, l. c. **2.** p. 356. § 756.

$$V = i_1 w_1 + p_1 \frac{\partial i_1}{\partial t} + M \frac{\partial J}{\partial t}.$$

Ist $J = e^{int}$, $i_1 = k_1 e^{int}$, so ist:

$$V = \left(w_1 + inp_1 + in \frac{M}{k_1}\right) k_1 e^{int},$$

daher der Widerstandsoperator:

$$a_1 = w_1 + inp_1 + in \frac{M}{k_1}, \quad a_2 = w_2, \quad a_3 = w_3, \quad a_4 = w_4,$$

$$0 = a_1 a_4 - a_2 a_3 = (w_1 w_4 - w_2 w_3) + in\left(p_1 + \frac{M}{k_1}\right),$$

$$w_1 w_4 - w_2 w_3 = 0 \text{ Bedingungsgleichung I.}$$

Der imaginäre Theil $= 0$ gesetzt, gibt:

$$\frac{p_1}{M} = -\frac{1}{k_1}.$$

Die Gleichung $\Sigma(k) = 0$ (vgl. p. 690) ergibt für den Verzweigungspunkt A:

$$k_1 + k_3 = 1.$$

Die Gleichung $\Sigma(ka) = 0$ für den Kreisumlauf ACD:

$$k_1 a_1 - k_3 a_3 = 0,$$

da im Brückenzweig der Strom Null sein soll.

Aus diesen drei Gleichungen folgt durch Elimination von k_1 und k_3 die zweite Bedingungsgleichung:

$$\frac{p_1}{M} = \left(1 + \frac{a_1}{a_3}\right) = -\left(1 + \frac{w_1}{w_3}\right).$$

Das negative Zeichen bedeutet, dass der Strom in den beiden Rollen entgegengesetzt gerichtet sein soll. Da die rechte Seite ihrem absoluten Werthe nach grösser ist, als 1, muss $p_1 > M$ sein.

Die Einstellung erfolgt auch durch Widerstandsänderung, indem man das Verhältniss w_1/w_3 variirt und w_2/w_4 danach einrichtet, und ist offenbar auch nur durch Näherung möglich.

Es sind dies alles bekannte Methoden, welche dazu dienen, Selbstpotentiale, gegenseitige Inductionscoëfficienten und Capacitäten miteinander zu *vergleichen.* Wollte man die *absoluten Werthe* dieser Grössen erhalten, so musste man eine derselben, z. B. ein Selbstpotential kennen, indem man es berechnete oder nach der Maxwell'schen Methode[1]) durch Galvanometerausschläge maass; die Berechnung ist unsicher

1) Maxwell, Phil. Trans. 155. p. 475. 1865.

und die Messung gibt nur bei der allergrössten Sorgfalt zuverlässige Resultate.[1])

Bei allen diesen vier Methoden können alle Messinstrumente (Telephon, Dynamometer, Galvanometer) zur Nulleinstellung benutzt werden, weil alle variablen Ströme, unabhängig von ihrer Form, gleichzeitig im Brückenzweig verschwinden. Das optische Telephon hat hierbei nur den Vorzug, dass aus den oben angegebenen Gründen die Einstellung bequemer und sicherer erfolgt.

Ich habe diese Vergleichsmethoden hier nur deshalb ausführlicher besprochen, weil sie die Grundlage zu den folgenden Methoden bilden, welche gestatten, die absoluten Werthe von p, c, M direct zu messen.

Bis jetzt bestand der reelle Theil von $a_1 a_4 - a_2 a_3$ immer nur aus $w_1 w_4 - w_2 w_3$, es musste also der Nullpunkt für Wechselstrom mit dem Nullpunkt für constanten Strom zusammenfallen. Bei etwas anderer Anordnung der Brücke treten Glieder zu dem reellen Theil von $a_1 a_4 - a_2 a_3$ hinzu, welche von der Periode und den Grössen p, c, M abhängig sind; experimentell erscheint der *Nullpunkt für Wechselstrom gegen den für constanten Strom verschoben:* Wir haben hier einen Fall eines „modificirten Widerstandes" (p. 691).

Der Vergleich des modificirten Widerstandes w' mit dem wahren Widerstand w gibt eine Beziehung für die zu messenden Grössen. Der imaginäre Theil von $a_1 a_4 - a_2 a_3$, gleich Null gesetzt, eine zweite. Wenn man aus diesen beiden Gleichungen die gesuchten Grössen ausrechnet, so erscheinen dieselben, ausgedrückt durch Widerstände und die Periode n, also durch lauter bekannte Grössen. Die Periode n ist die nothwendige Zeitgrösse, welche es ermöglicht, ein Selbstpotential $[L^{+1}]$, einen gegenseitigen Inductionscoëfficienten $[L^{+1}]$ oder eine Capacität $[L^{-1} T^{+2}]$ mit einem Widerstand $[L^{+1} T^{-1}]$ zu vergleichen.

np, nM, $1/nc$ haben die Dimensionen von Widerständen und es wird in den Einzelfällen besprochen werden, wie dieselben als solche gemessen werden.

---

[1]) Vgl. Rayleigh, Proc. of the Roy. Soc. **XXII.** p. 115. 1881 und Phil. Trans. **173.** p. 677. 1882.

Um aber p, M und c selbst zu erhalten, muss n genau bekannt sein.

Zu diesem Zweck wurden Saitenunterbrecher und optisches Telephon in der früher beschriebenen Weise[1]) auf einen Ton von bekannter Schwingungszahl eingestimmt.

Diesen Ton lieferte eine grosse König'sche Stimmgabel, welche 512 halbe Schwingungen in der Secunde machen sollte. Da dieselbe mit mehreren anderen ebensolchen Stimmgabeln, welche im Berliner physikalischen Institut vorhanden waren, nur Schwebungen von der Dauer mehrerer Secunden machte, wurde die Schwingungszahl als richtig angenommen. Jedenfalls war ihr Ton sehr constant, da die Aenderungen, welche von den geringen Schwankungen der Zimmertemperatur herrührten, zu vernachlässigen sind.

Eventuelle Fehler in der Einstimmung des optischen Telephons auf diese Stimmgabel können nur insofern schaden, als dadurch die Nulleinstellung weniger empfindlich wird. Es kommt vor allem darauf an, dass die Periode der Unterbrechung, also der Ton der Saite, genau mit dem der Stimmgabel übereinstimmt. Man erreicht dies am besten in der Weise, dass man die Schwebungen der beiden Töne nicht mit dem Ohr, sondern mit dem Auge verfolgt. Auf den Ton der Stimmgabel schwingt das optische Telephon, welches auf denselben Ton eingestimmt ist, direct durch Resonanz mit. Schlägt man nun die Stimmgabel in der Nähe des Telephons an und leitet zugleich einen schwachen Strom, der von der Saite unterbrochen wird, hindurch, so entstehen Schwebungen, welche man im Fernrohr in der Weise beobachtet, dass das helle Lichtband abwechselnd breiter und schmaler wird. Dieselben kann man so lange verfolgen, als der Ton der Stimmgabel noch stark genug ist, um einen genügenden Ausschlag hervorzurufen: bei mässigem Anschlagen etwa 5—10 Secunden. Durch Spannen kann man nun den Ton der Saite so reguliren, dass in dieser Zeit nicht mehr als etwa $^1/_2$ Schwebung erfolgt. Soweit kommt man ohne Schwierigkeit, damit ist aber auch die Grenze der Genauigkeit der Einstimmung erreicht. Es bedeutet dies

1) M. Wien, l. c. II p. 685.

bei einem Tone von 256 ganzen Schwingungen einen Fehler bei der Bestimmung der Periode von weniger als $^1/_{2560}$, d. h. ca. $^1/_3$ pro Mille.

Vor jeder definitiven Nulleinstellung wurde die Einstimmung der Saite noch einmal controlirt und eventuell corrigirt, indem durch Verschiebung des Schleifcontactes ein passender Ausschlag hervorgerufen wurde und die Schwebungen beobachtet wurden, welche beim Anschlagen der Stimmgabel erfolgten.

Damit ist die Periode n gegeben; ich komme zur Messung von np, $1/nc$, nM.

5. Messung von Selbstpotentialen. (Fig. 23.) Die Anordnung der Brücke ist wie im Fall 1 (p. 695) nur wird zu der Rolle im Zweig 1 ein Nebenschluss mit dem Widerstand w_β gemacht. Die Rolle habe den Widerstand w_α und das Selbstpotential p_1 und der Theil des Zweiges 1, welcher ausserhalb dieser Verzweigung liegt, habe den Widerstand w_γ.

Dann ist der wahre Widerstand des Zweiges 1:

$$w_1 = w_\gamma + \frac{w_\alpha w_\beta}{w_\alpha + w_\beta},$$

der Widerstandsoperator des Zweiges 1:

$$a_1 = a_\gamma + \frac{a_\alpha a_\beta}{a_\alpha + a_\beta} = w_\gamma + \frac{(w_\alpha + inp_1) w_\beta}{w_\alpha + w_\beta + inp_1}.$$

Ferner:

$$a_2 = w_2 + inp_2, \qquad a_3 = w_3, \qquad a_4 = w_4.$$

$$0 = a_1 a_4 - a_2 a_3 = w_4 \left\{ w_\gamma + \frac{(w_\alpha + inp_1) w_\beta}{w_\alpha + w_\beta + inp_1} \right\} - w_3 (w_2 + inp_2)$$

$$0 = w_4 \left\{ w_\gamma (w_\alpha + w_\beta) + w_\alpha w_\beta + inp_1 (w_\beta + w_\gamma) \right\}$$

$$- w_3 \left\{ w_2 (w_\alpha + w_\beta) - n^2 p_1 p_2 + in (p_1 w_2 w_3) + p_2 (w_\alpha + w_\beta) \right\}.$$

Der reelle Theil ist:

---

1) Wie schon der Widerstandsoperator des Zweiges 1 zeigt, ist eigentlich der Widerstand des Zweiges 1 und nicht der des Zweiges 2 modificirt und zwar vergrössert.

Diese Vertauschung ist durch Hinübermultipliciren des Nenners von $a_1 = (w_\alpha + w_\beta + inp_1)$ entstanden. Sie ist, da es bei der Nulleinstellung nur auf das Verhältniss w_1 / w_2 ankommt, gestattet und vereinfacht die Formeln.

$$w_4\left\{w_\gamma + \frac{w_\alpha w_\beta}{w_\alpha + w_\beta}\right\} - w_3\left(w_2 - \frac{n^2 p_1 p_2}{w_\alpha + w_\beta}\right) = w_4 w_1 - w_3\left(w_2 - \frac{n^2 p_1 p_2}{w_\alpha + w_\beta}\right)$$

$$= w_4 w_1 - w_3 w_2' = 0. \qquad w_2' = w_2 - \frac{n^2 p_1 p_2}{w_\alpha + w_\beta}{}^{1)} \quad \text{also:}$$

$$n^2 p_1 p_2 = (w_2 - w_2')(w_\alpha + w_\beta).$$

Auf der rechten Seite der Gleichung sind w_α, w_β, w_2 als wahre Widerstände der betreffenden Zweige bekannt. w_2' ist der „modificirte Widerstand" des Zweiges 2, wie er sich aus der Nulleinstellung $(w_2' = w_1 w_4 / w_3)$ ergibt.

Der imaginäre Theil von $a_1 a_4 - a_2 a_3$ gibt $=0$ gesetzt, eine zweite Gleichung für p_1 und p_2:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{w_3 (w_\alpha + w_\beta)}{w_4 (w_\beta + w_\gamma) - w_2 w_3}.$$

Dies Verhältniss kann natürlich auch für sich nach der Methode 1 bestimmt werden.

Es liefert also der reelle Theil, gleich Null gesetzt, das Product von p_1 und p_2; der imaginäre Theil den Quotienten, und damit sind die beiden Grössen selbst bekannt. Offenbar werden hierbei immer gleichzeitig die Selbstpotentiale von zwei Rollen bestimmt.

Experimentell ist die Anordnung genau wie im Fall 1: in allen vier Zweigen ein Rheostat, zwischen Zweig 1 und 2 ein Brückendraht, ebenso zwischen 3 und 4. In die Zweige 1 und 2 werden auch die beiden Rollen eingeschaltet, deren Selbstpotential bestimmt werden soll. Nur wird zu der einen Rolle ein Nebenschluss mit bekanntem Widerstand w_β gemacht, der am besten zwischen dem wahren und dem scheinbaren Widerstand der Rolle liegt. Für verschiedene Werthe von w_β erhält man mehrere gleichberechtigte Werthe für p_1 und p_2.

Die Nulleinstellung erfolgt auch, wie im Fall 1, indem man auf den beiden Brückendrähten abwechselnd das Minimum des Ausschlags sucht, bis derselbe zu Null wird.

Man merkt bei dieser Einstellung überhaupt nicht, dass dieser Fall wesentlich von dem Maxwell'schen Fall 1 verschieden ist; erst wenn man die wahren Widerstände der vier Zweige berechnet oder einen constanten Strom durch das System schickt, zeigt es sich, dass der im Wechselstrom gefundene Nullpunkt durchaus nicht mit dem für constanten Strom zusammenfällt.

Die Nulleinstellung ist hier jedoch nur ermöglicht durch die Resonator-artige Eigenschaft des optischen Telephons, nämlich für den Sinusstrom der Periode, auf welche es eingestimmt ist, mehr als 100fach empfindlicher zu sein, als für jeden anderen Sinusstrom. Denn die Nulleinstellung ist von der Tonhöhe abhängig, $(w_2' = w_2 - n^2 p_1 p_2 / (w_\alpha + w_\beta))$: während der Strom der Grundperiode w verschwindet, sind die Sinusströme der höheren Perioden $2n$, $3n$ ..., wie sie ein Inductorium liefert, noch alle mehr oder weniger stark vorhanden. Hörtelephon und Dynamometer lassen sich daher zur Nulleinstellung nicht benutzen; bei Anwendung des optischen Telephons stören jedoch diese Ströme höherer Periode nicht, weil dies Instrument für alle Ströme ausser dem der Grundperiode unempfindlich ist.

Hat man annähernd reine Sinusströme, wie eine Wechselstrommaschine oder ein Sinusinductor sie liefern, zur Verfügung, so kann man bei dieser und den folgenden Methoden das Hörtelephon oder Dynamometer anwenden, nur dürften die Fehler, welche von unvermeidlichen Aenderungen der Tourenzahl herrühren, verhältnissmässig gross sein, weil die Einstellung von dem Quadrat der Tonhöhe abhängig ist.

Auch bei meinen Messungen scheint die grösste Fehlerquelle die Unsicherheit der Periode gewesen zu sein, obgleich dieselbe, wie oben auseinander gesetzt, mit Hülfe einer König'schen Stimmgabel bis auf Bruchtheile von $^1/_{1000}$ genau festgestellt und festgehalten werden konnte. Die Nulleinstellung selbst gewährte gemäss der Empfindlichkeit des Apparats eine erheblich grössere Genauigkeit (ca. $^1/_{100}$ Proc.)

Eine zweite Fehlerquelle, auf welche keine Rücksicht genommen wurde, ist die Aenderung des Widerstandes der Kupferdrahtrollen infolge der Inconstanz der Zimmertemperatur. Indessen dürfte ihr Einfluss nicht sehr gross gewesen sein, da meist grössere Neusilberwiderstände zugeschaltet waren.

Zur Erläuterung der Methode diene ein Beispiel:

Es wurde das Selbstpotential von zwei Galvanometerrollen bestimmt, von denen die eine einen Widerstand von 3,33 S.-E., die andere von 0,82 S.-E. besass. Es wurden zwei Einstellungen gemacht, indem das eine mal zur Rolle I

28 S.-E., das andere mal 18 S.-E. parallel geschaltet wurden. Bei der ersten Einstellung wurde der Ausschlag Null, als sich befand:

Im Zweige 1: Rolle I ($w_\alpha = 3{,}33$ S.), parallel geschaltet $w_\beta = 28{,}0$ S. und $w_\gamma = 45{,}1$ cm Brückendraht (1 cm = 0,0138 S.).

$$w_1 = 3{,}598 \text{ S.}$$

Zweig 2: Rolle II = 0,82 S. + 1 S. (Rheostatenwiderstand) + 54,9 cm Brückendraht = 2,579 S. = w_2.

Zweig 3: 53 S. + 52.6 cm Brückendraht (1 cm = 0,0139 S.)

$$w_3 = 53{,}73 \text{ S.}$$

Zweig 4: 10,04 (corrigirt. Rheostatenwiderstand) + 47,4 cm Brückendraht: $w_4 = 10{,}699$ S.

Hieraus: $w_2' = \dfrac{3{,}598 \,.\, 10{,}699}{53{,}731} = 0{,}716$ S.

Man sieht, dass der „modificirte Widerstand“ w_2' durchaus von dem wahren Widerstand $w_2 = 2{,}579$ verschieden ist.

$$n^2 p_1 p_2 = (w_2 - w_2')(w_\alpha + w_\beta) = 1{,}863 \,.\, 31{,}33 = 58{,}38 \text{ (Siemens)}^2$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{w_\alpha + w_\beta}{\dfrac{w_4}{w_3}(w_\beta + w_\gamma) - w_2} = \frac{31{,}33}{\dfrac{10{,}699}{53{,}731} \cdot 28{,}622 - 2{,}579} = 10{,}042,$$

$$p_1 = \frac{\sqrt{10{,}042 \,.\, 58{,}38 \,.\, 10^9}}{2\pi \,.\, 256 \,.\, 1{,}06} = 1{,}4201 \,.\, 10^7 \,.\, \text{cm.}$$

$$p_2 = 1{,}4141 \,.\, 10^6 \text{ cm.}$$

Die andere Einstellung bei $w_\beta = 18{,}0$ S. ergab:

$$w_2' = 1{,}037, \text{ wenn } w_2 = 3{,}777 \text{ war.}$$

Demnach: $n^2 p_1 p_2 = 2{,}740 \,.\, 21{,}33 = 58{,}45$

$$\frac{p_1}{p_2} = 10{,}038.$$

$$p_1 = 1{,}4205 \,.\, 10^7 \text{ cm}, \qquad p_2 = 1{,}4152 \,.\, 10^6 \text{ cm.}$$

Diese Werthe unterscheiden sich von den obigen um weniger als $^1/_{1000}$.

6. **Messung von Capacitäten.** (Fig. 24.) Die Anordnung der Brücke ist, wie im Fall 2′ (p. 697, Fig. 22) und wird ebenso wie im vorigen Fall zu dem Zweige 1, ein Nebenzweig mit bekanntem Widerstand (w_1) gemacht, und in den Zweig 2 hinter den Condensator auch ein Widerstand (w_2) eingeschaltet. Im Zweige 1 haben wir einen Widerstand und eine Capacität parallel geschaltet; im Zweig 2 einen Wider-

stand und eine Capacität hintereinander geschaltet. Es sind demnach die Widerstandsoperatoren:

$$a_1 = \frac{w_1}{1 + inc_1 w_1}, \quad a_2 = w_2 + \frac{1}{inc_2}, \quad a_3 = w_3, \quad a_4 = w_4,$$

$$o = a_1 a_4 - a_2 a_3 = w_1 w_4 - w_3 (1 + inc_1 w_1)\left(w_2 + \frac{1}{inc_2}\right).$$

Der reelle Theil gibt:

$$w_1 w_4 - w_3 \left(w_2 + \frac{w_1 c_1}{c_2}\right) = 0, \qquad \frac{c_1}{c_2} = \frac{w_2' - w_2}{w_1} = \frac{w_4}{w_3} - \frac{w_2}{w_1}.$$

Der imaginäre Theil:

$$n^2 c_1 c_2 w_1 w_2 = 1, \qquad c_1 c_2 = \frac{1}{w_1 w_2 n^2}.$$

Wir haben wieder Quotient und Product der gesuchten Grössen, also diese selbst.

Experimentell verfährt man in folgender Art: w_1 und w_2 sind Rheostaten; jedoch sind die Zweige 1 und 2 diesmal nicht durch einen Brückendraht verbunden, weil es hauptsächlich auf das Product von w_1 und w_2 ankommt ($n^2 c_1 c_2 = 1/w_1 w_2$), welches durch Aenderung von $w_1 : w_2$ mittelst des Schleifcontacts wenig beeinflusst werden würde. Man verändert nun w_1 oder w_2, stellt dabei mit dem Schleifcontact zwischen w_3 und w_4 immer auf das Minimum ein, bis man Null erhält. Eine Einstellung, die, wie gesagt, weder hier noch in allen anderen Fällen, irgendwelche experimentellen Schwierigkeiten bietet. Wie beim vorigen Fall, misst man hierbei auch immer zwei Capacitäten gleichzeitig.

Die Empfindlichkeit der Methode nimmt ebenso, wie oben bei Fall 2 und 2′, mit der Grösse der Capacitäten ab, weil, wenn c_1 und c_2 klein sind, w_1 und w_2 sehr gross gemacht werden müssen, damit $n^2 c_1 c_2 w_1 w_2 = 1$ wird.

Auf diese Weise wurden die Capacitäten eines Glimmercondensators c_1 von Siemens und Halske und eines Paraffincondensators c_2 gemessen, welche beide etwa 1 Mikrofarad betragen sollten.

Bei einem ersten Versuch erhielt ich den Strom Null, wenn $w_1 = 700{,}5$ $w_2 = 700$ $w_3 = 14{,}88$ $w_2 = 28{,}52$ war.

$$c_1 c_2 = \frac{1{,}06^2}{700{,}5 \,.\, 700 \,.\, \pi^2 \,.\, 512^2} = 0{,}8857 \,.\, 10^{-30} \,.\, \frac{\mathrm{sec}^2}{\mathrm{cm}} \qquad c_1 = 0{,}9017.$$

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{28{,}52}{14{,}88} - \frac{700}{700{,}5} = 0{,}9179. \qquad c_2 = 0{,}9823.$$

Bei einem zweiten Versuch war:

$$w_1 = 983{,}0 \qquad w_2 = 500 \qquad w_3 = 17{,}89 \qquad w_4 = 25{,}50.$$

$$c_1 c_2 = \frac{1{,}06^2}{983{,}0 \,.\, 500 \,.\, \pi^2 \,.\, 512^2} = 0{,}8836. \qquad c_1 = 0{,}9001.$$

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{25{,}50}{17{,}89} - \frac{500}{983} = 0{,}9168. \qquad c_2 = 0{,}9817.$$

Die Differenzen sind bei c_1 grösser, als sie bei der Genauigkeit der Methode zulässig erscheinen.

Dieselben erklären sich aus einer Leitung oder einem Nebenschluss des Paraffincondensators. Ich bemerkte dies, als ich nach Methode 2′ die beiden Condensatoren direct mit einander verglich ($w_1 = \infty$, $w_2 = 0$). Ich erhielt hierbei überhaupt nicht den Strom Null, sondern nur ein Minimum und musste zum Glimmercondensator, $w_2 = 5{,}6$ Siemens[1]) hinzufügen, um den Strom zum Verschwinden zu bringen. Wir haben hier also denselben Fall, wie den eben betrachteten, nur dass, da w_2 verhältnissmässig klein ist, w_1 — der Widerstand des Paraffincondensators oder des Nebenschlusses — gross sein muss. Es berechnete sich w_1 aus der Gleichung $w_1 w_2 = 1/n^2 c_1 c_2$ als 88000 Siem., indem die oben erhaltenen angenäherten Werthe von c_1 und c_2 benutzt wurden.

Dieser Nebenschluss von 88000 S. muss als zweiter Nebenschluss den obigen von 700,5, resp. 983,0 hinzugefügt werden. Dadurch wird w_1 kleiner:

$$w_1 = \frac{700{,}5 \,.\, 88000}{88700{,}5} = 695{,}0, \qquad w_1 = \frac{983{,}0 - 88000}{88983} = 972{,}1.$$

Danach berechnet sich im Versuch 1:

$$c_1 c_2 = 0{,}8928 \qquad c_1 = 0{,}9015 \,.\, 10^{-15} \,.\, \mathrm{cm}^{-1}\,\mathrm{sec}^2$$

$$\frac{c_1}{c_2} = 0{,}9101 \qquad c_2 = 0{,}9904 \,.\, 10^{-15} \,.\, \mathrm{cm}^{-1}\,\mathrm{sec}^2.$$

Beim Versuch 2:

$$c_1 c_2 = 0{,}8934 \qquad c_1 = 0{,}9021 \,.\, 10^{-15} \,.\, \mathrm{cm}^{-1}\,\mathrm{sec}^2$$

$$\frac{c_1}{c_2} = 0{,}9109 \qquad c_2 = 0{,}9904 \,.\, 10^{-15} \,.\, \mathrm{cm}^{-1}\,\mathrm{sec}^2.$$

---

1) Dieser hinzuzufügende Widerstand war an verschiedenen Tagen verschieden. Ein Beweis für die Inconstanz der Paraffincondensatoren vgl. Oberbeck, l. c. p. 837. Die hier angeführten Messungen wurden innerhalb einer Viertelstunde gemacht, sodass eine Aenderung der Condensatoren nicht zu befürchten war.



Diese Werthe stimmen gut untereinander überein und ihr Verhältniss auch gut mit dem bei directer Vergleichung gefundenen Werthe:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{20{,}675}{22{,}715} - \frac{5{,}6}{88000} = 0{,}9103.$$

Ich habe die ganze Sache nur deshalb so ausführlich dargelegt, um zu beweisen, wie exact die Methode auch interne Fehler der Apparate aufzudecken und zu messen gestattet.

7. **Gleichzeitige Messung einer Capacität und eines Selbstpotentials.** (Fig. 25.) Im Zweige 1 Selbstinduction und parallel geschaltete Capacität; also analog dem Maxwell'schen Fall 3; nur dass statt wie dort im Zweig 4, im Zweig 1 die Capacität parallel geschaltet ist:

$$a_1 = \frac{w_1 + inp_1}{1 + inc_1(w_1 + inp_1)} = \frac{w_1 + inp_1}{(1 - n^2cp) + inc_1w_1}$$

$$a_2 = w_2, \quad a_3 = w_3, \quad a_4 = w_4,$$

$$0 = a_1a_4 - a_2a_3 = (w_1 + inp_1)w_4 - w_2w_3(1 - n^2cp + inc_1w_1).$$

Der reelle Theil $= 0$ gibt:

$$0 = w_1w_4 - w_2w_3(1 - n^2c_1p_1) \qquad n^2c_1p_1 = 1 - \frac{w_2'}{w_2} = 1 - \frac{w_1w_4}{w_2w_3}.$$

Der imaginäre Theil $= 0$ gesetzt:

$$p_1w_4 - w_1w_2w_3c_1 = 0 \qquad \frac{p_1}{c_1} = \frac{w_1w_2w_3}{w_4}.$$

Die experimentelle Anordnung und die Nulleinstellung erfolgt wie in den vorigen Fällen. Damit die Methode gute Resultate gibt, darf $n^2c_1p_1$ nicht klein gegen 1 sein.

Nach dieser Methode wurde die Capacität des schon im vorigen Falle gemessenen Glimmercondensators und das Selbstpotential einer Rolle von 69,0 S. Widerstand bestimmt.

Der Strom im Brückenzweig verschwand, wenn:

$$w_1 = 331{,}9, \quad w_2 = 570, \quad w_3 = 23{,}503, \quad w_4 = 20{,}887$$

gemacht wurde. Hieraus:

$$w_2' = \frac{w_1w_4}{w_3} = 294{,}9, \quad n^2c_1p_1 = 1 - \frac{294{,}9}{570} = 0{,}4826,$$

$$\frac{p_1}{c_1} = 2{,}129 \,.\, 10^5 \,.\, (\text{Siemens})^2,$$

$$c_1 = 0{,}9918 \,.\, 10^{-15} \,.\, \text{cm}^{-1}\,\text{sec}^2, \quad p_1 = 1{,}993 \,.\, 10^9\ \text{cm}.$$

Der Werth für die Capacität ist hier etwas grösser, als der nach der vorigen Methode gefundene (0,9904 Mikrofarad). Es liegt dies vermuthlich daran, dass man bei dieser Methode die Capacität der Rolle selbst mitmisst, wodurch die Capacität des Condensators zu gross erscheint.[1])

8. **Messung eines gegenseitigen Inductionscoëfficienten.** (Fig. 26.) e, i, w, p seien electromotorische Kraft, Stromintensität, Widerstand und Selbstpotential eines Leiters. E, J, W, P seien die analogen Grössen eines benachbarten Leiters; M ihr gegenseitiger Inductionscoëfficient. Dann gelten die Differentialgleichungen:

$$M\frac{\partial J}{\partial t} + p\frac{\partial i}{\partial t} + wi - e = 0.$$

$$M\frac{\partial i}{\partial t} + P\frac{\partial J}{\partial t} + WJ - E = 0.$$

Ist $E = 0$, $i = e^{int}$ und demnach $J = \alpha e^{int}$, so wird:

$$e = (w + in\alpha M + inp)e^{int}, \quad 0 = inM + \alpha(inP + W).$$

Wenn man α aus der zweiten Gleichung berechnet und in die erste einsetzt, wird:

$$e = \left\{w + \frac{n^2M^2}{W^2 + n^2P^2}W + in\left(p - \frac{n^2M^2}{W^2 + n^2P^2}P\right)\right\}e^{int}.$$

Es ist also der Widerstandsoperator eines Leiters mit gegenseitiger Induction:

$$a = w + \frac{n^2M^2}{W^2 + n^2P^2}W + in\left(p - \frac{n^2M^2}{W^2 + n^2P^2}P\right).$$

Durch die gegenseitige Induction treten sowohl zum reellen, wie zum imaginären Theil Glieder hinzu, welche von der Periode abhängig sind. Wir haben hier also wieder einen Fall eines „modificirten Widerstandes" und eines „modificirten Selbstpotentials":

1) Bei einer nachträglichen Messung ergab sich die Capacität der Rolle als ziemlich gross (p. 712).

2) Maxwell, Phil. Tr. 155. p. 474. 1865. Rayleigh (Phil. Mag. 22. p. 484. 1886) hat diese Gleichungen zur Bestimmung von M angewendet und dabei das Hörtelephon benutzt. Es ist dies nur möglich, wenn im secundären Kreis nP gross gegen W ist. Dann sind w' und p' merklich unabhängig von n und es fällt der Nullpunkt der Obertöne in die Nähe des Nullpunktes für den Grundton, sodass erstere nicht stören. Rayleigh arbeitete mit sehr hohen Schwingungszahlen, mithin war diese Bedingung erfüllt.

$$w' = w + \frac{n^2 M^2}{W^2 + n^2 P^2} W, \qquad p' = p - \frac{n^2 M^2}{W^2 + n^2 P^2} P.$$ [2])

Experimentell erhält man beides, p' und w', durch die Nulleinstellung nach Methode 1, indem man den Zweig 1, in welchem die gegenseitige Induction stattfindet, so auffasst, als ob er wirklich den Widerstand w' und das Selbstpotential p' hätte.

Man erhält dann durch die Nulleinstellung:

$$w' = \frac{w_2 w_3}{w_4}, \qquad p_1' = \frac{p_2 w_3}{w_4}.$$

Sind $p_1 p_2 P$ bekannt, so ergeben sich durch diese eine Einstellung zwei Werthe für M durch die Gleichungen:

$$n^2 M^2 = (w_1' - w_1) \frac{W^2 + n^2 P^2}{W}, \qquad n^2 M^2 = (p_1 - p_1') \frac{W^2 + n^2 P^2}{P}.$$

Sind $p_1 p_2 P$ nicht bekannt, so erhält man aus zwei Einstellungen mit verschiedenem W zwei Paare solcher Gleichungen, aus denen sich p_1 p_2 M P berechnen lassen.

Für beide Fälle soll ein Beispiel gebracht werden.

Beispiel 1. Bifilar gewickelte Rolle.

Widerstand der primären Rolle $= 1{,}667$ S.
" " secundären " $= 1{,}662$
Selbstpotential der primären Rolle $p_1 = 3{,}558\ 10^6$ cm
" " secundären " $P = 3{,}556\ 10^6$ cm

Versuch I, im secundären Kreis 2 S. zugeschaltet. $W = 3{,}662$.

Null für: $w_1 = 2{,}450$, $w_2 = 7{,}412$, $w_3 = 7{,}507$, $w_4 = 10{,}903$,

$$w_1' = \frac{w_2 w_3}{w_4} = 5{,}115, \qquad nM = 6{,}045 \text{ Siemens},$$
$$M = 3{,}546 . 10^6 . \text{cm};$$
$$np_1 = 6{,}067, \qquad np_1' = 1{,}660, \qquad nM = 6{,}042,$$
$$M = 3{,}544 . 10^6 . \text{cm}.$$

Versuch II, im secundären Kreis 4 S. zugeschaltet. $W = 5{,}662$.

$$w_1 = 1{,}81, \quad w_2 = 4{,}083, \quad w_3 = 12{,}676, \quad w_4 = 10{,}734,$$
$$w_1' = 4{,}822, \quad nM = 6{,}053, \quad M = 3{,}549 . 10^6 . \text{cm};$$
$$np_1 = 6{,}067, \quad np_1' = 2{,}847, \quad nM = 6{,}047,$$
$$M = 3{,}547 . 10^6 . \text{cm}.$$

Der mittlere Fehler bei der Messung von M beträgt etwa $^1/_2$ promille.

Beispiel 2. Du Bois'sches Inductorium.

Widerstand der primären Rolle 0,999 S.
" " secundären " 396,5 S.

M, p_1, P zu bestimmen.

Der Strom verschwand für:

I. $W = 996{,}5$.

$w_1 = 1{,}01, \quad w_2 = 4{,}18, \quad w_3 = 11{,}47, \quad w_4 = 35{,}92,$

also: $w_1' = 1{,}335$.

II. $W = 1996{,}5$.

$w_1 = 1{,}289, \quad w_2 = 3{,}92, \quad w_3 = 10{,}738, \quad w_4 = 25{,}652,$

$w_1' = 1{,}641$.

Aus diesen zwei Einstellungen, die innerhalb weniger Minuten zu machen sind, lassen sich, wie gesagt, p, P und M berechnen. Es ergab sich:

$$np = 1{,}14, \quad nM = 38{,}0, \quad nP = 1587 \text{ Siemens},$$
$$p = 6{,}69 \,.\, 10^5 \text{ cm}, \quad M = 2{,}23 \,.\, 10^7 \text{ cm}, \quad P = 9{,}31 \,.\, 10^8 \text{ cm}.$$

Ein besonderer Fall gegenseitiger Induction findet statt, wenn sich in der Nähe der Rollen Metallmassen befinden, in welchen Foucault'sche Ströme entstehen. Auch hier wird Widerstand und Selbstpotential modificirt, und man kann w' und p' in derselben Weise bestimmen wie oben. Der Einfluss auch kleiner Metallmassen ist ziemlich gross, z. B. erhielt ich bei einer auf ein Messingrohr gewickelten Rolle $w = 1{,}11$, $w' = 1{,}32$ S. Ist es, wie hier, nicht möglich, die Metallmassen von der Rolle zu entfernen, so kann man p selbst nicht messen. Im Grunde hat dies auch keinen Werth, da bei Wechselströmen faktisch doch nur die modificirten Grössen w' und p' in Frage kommen. Allerdings sind sie in diesem Falle unbekannte Functionen der Periode, müssen also für verschiedene Perioden besonders bestimmt werden. Ich bemerke hier, dass, falls nicht reine Sinusströme vorliegen, diese Einstellungen mit dem Hörtelephon bei Anwesenheit kleiner Metallmassen schwierig und fehlerhaft, bei grösseren, gut leitenden, überhaupt nicht möglich sind, weil die Obertöne zu sehr stören. Man darf dies Instrument für genauere Messungen nur gebrauchen, wenn der Maxwell'-

sche Fall I ganz rein vorliegt: es darf nicht auf ein Tonminimum eingestellt werden, sondern es muss das Geräusch im Telephon ganz verschwinden, und dieser Nullpunkt mit dem für constanten Strom zusammenfallen.

In Eisenmassen treten die Foucault'schen Ströme natürlich noch viel stärker auf, und auch bei einem Kern von feinstem Blumendraht habe ich noch eine merkliche Verschiebung des Nullpunktes gefunden. Die Nulleinstellung bei Rollen mit festem Eisenkern erwies sich als etwas abhängig von Stärke und Form des Wechselstromes; es sind daher die nach obigen Methoden gefundenen Werthe für p' und w' hier nur als Annäherungen (bis auf ca. 1 Proc.) zu betrachten.

Eine andere Schwierigkeit bei der Messung der Inductionsconstanten ist die *Capacität*, welche eng gewickelte Rollen selbst besitzen. Jedoch ist dieselbe bei Rollen von geringem Widerstande nicht merklich. Bei grösseren hängt die Capacität hauptsächlich von der Art und Weise der Wickelung ab, und kann dieselbe jedenfalls immer gemessen und in Rechnung gezogen werden. Dies geschieht in folgender Art:

Es sollen zwei Rollen nach Methode I verglichen werden, von denen die eine im Zweige 1 merkliche Capacität besitzt, die andere im Zweige 2 nicht. Dann sind die Widerstandsoperatoren der vier Zweige:

$$a_1 = \frac{(a)}{1 + inc(a)} = \frac{w_1 + inp_1}{1 + inc(w_1 + inp_1)} = \frac{w_1 + inp_1}{(1 - n^2 cp_1) + incw_1},$$

$$a_2 = w_2 + inp_2, \quad a_3 = w_3, \quad a_4 = w_4,$$

$$0 = a_4 a_1 - a_2 a_3 = \frac{w_4 (w_1 + inp_1)}{1 - n^2 cp_1 + incw_1} - (w_2 + inp_2) w_3.$$

Der reelle Theil gleich Null gesetzt gibt:

$$nc_1 = \frac{w_2 - w_2'}{np_1 w_2 + np_2 w_1},$$

also auch hier ein modificirter Widerstand und Verschiebung des Nullpunktes.

Der imaginäre Theil:

$$nc_1 = \frac{-np_1 \frac{w_4}{w_3} + np_2}{n^2 p_1 p_2 - w_1 w_2}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen erhält man p_1 und c.

Bei einfach gewickelten Rollen ergab sich erst bei sehr vielen Windungen aus dünnem Draht eine merkliche Capacität. So erhielt ich bei einer Rolle von 64,8 S. Widerstand und einem Selbstpotential $p = 4{,}85 \,.\, 10^8$. cm noch keine Verschiebung des Nullpunktes. Beim Vergleich dieser Rolle mit einer anderen von 2921 S. Widerstand ergab sich für letztere $p = 3{,}97 \,.\, 10^9$ cm, $c = 7{,}7 \,.\, 10^{-19}$ cm^{-1} sec^2. Also auch noch eine sehr kleine Capacität. Hingegen für eine *bifilar* gewickelte Rolle von dem Widerstand 135,1 S. und dem Selbstpotential $7{,}67 \,.\, 10^8$ cm war $c = 1{,}39 \,.\, 10^{-17}$ cm^{-1} sec^2. Die im Fall 7 (p. 707) benutzte Rolle ergab bei $w = 69$ S. und $p = 1{,}99 \,.\, 10^8$ cm, $c = 1{,}9 \,.\, 10^{-18}$ cm^{-1} sec^2.

Von der Einstellung mit dem Hörtelephon gilt dasselbe wie oben.

Physikal. Inst. der Univ. Berlin, Juli 1891.

IX. *Das Quadrantelectrometer als Untersuchungsapparat für electrische Drahtwellen; von Alfred Franke.*

(Hierzu Taf. VI Fig. 27—28.)

Um die Gesetze electrischer Schwingungen, die nach der Methode des Hrn. Hertz durch die Entladungen eines Ruhmkorff'schen Inductoriums erzeugt werden, auch quantitativ zu verfolgen, ist zuerst durch die Herren Rubens und Ritter[1]) mit Erfolg die Wärmewirkung der Wellen benutzt worden. Diese äusserst empfindliche bolometrische Methode ist dann von Hrn. Rubens[2]) noch weiter angewendet worden, um stehende Drahtwellen bezüglich ihrer Intensitätsverhältnisse zu untersuchen, und es ist ihm gelungen, Schwingungsform und Amplitude derselben mit recht grosser Genauigkeit festzustellen. Ferner hat Hr. Hertz[3]) selbst zum ersten Male gezeigt, dass auch die mechanischen Kräfte der Schwingungen in Drähten zu Messungen sehr wohl brauchbar sein können. Die Methode von Hrn. Hertz ist eine rein electrometrische; dass er keines der gewöhnlichen Electrometer benutzte, war wohl wesentlich dadurch bedingt, weil es ihm darauf ankam, neben den Wirkungen der electrischen Kraft auch die der magnetischen der Untersuchung zu unterwerfen, wozu sich natürlich die gebräuchlichen Formen des Electrometers nicht in Anwendung bringen liessen. Die vorliegende Mittheilung soll nun zeigen, wie zur Untersuchung der electrischen Kräfte von Drahtwellen auch die übliche Form des Quadrantelectrometers mit Erfolg zur Anwendung gelangen kann. Die Anordnung meiner Versuche ist die folgende. Die Wellen wurden erzeugt

1) H. Rubens u. R. Ritter, Wied. Ann. **40.** p. 55. 1890.
2) H. Rubens, Wied. Ann. **42.** p. 154. 1891.
3) H. Hertz, Wied. Ann. **42.** p. 407. 1891.

durch die Entladungen eines mittelgrossen Ruhmkorff'schen Inductoriums von etwa 15 mm grösster Funkenlänge, auf welchem selbst ein kleiner Funkenentlader, beiderseits 15 cm lang, mit kleinen Polkugeln von 12 mm Durchmesser angebracht war. Von den Polen aus führten dann sehr dünne, ca. 50 cm lange Kupferdrähte zu quadratischen Zinkblechplatten von 40 cm Seite, welche lothrecht zur Axenrichtung des Inductoriums und vertical stehend in Holzrahmen befestigt waren. Diesen „primären" Platten parallel gegenüber standen gleich grosse „secundäre", welche ebenfalls in schwachen Holzrahmen stehend durch eine Art Schlittenvorrichtung zu den primären Platten in beliebige Distanz gebracht werden konnten. Von diesen beiden secundären Platten führten 1 mm starke Kupferdrähte zunächst etwa 1 m aufwärts, um dann horizontal etwa 2 m über dem Fussboden parallel zu einander und in einer gegenseitigen Entfernung von 35 cm sich in den Raum hinaus zu erstrecken. Die Drähte waren mittelst Schnüren gespannt, welche der Isolirung wegen vorher in Paraffin ausgekocht waren, ebenso wurden die Holzrahmen, in denen die Blechplatten sassen, mit Paraffin ausgestrichen. Hr. Rubens[1]) hat die Intensität der Drahtwellen mittelst kleiner Leydener Flaschen aus Glas als Isolator, die über die Drähte geschoben waren, seiner bolometrischen Messung zugänglich gemacht. Ich benutzte eine ganz ähnliche Methode für die electrometrische Messung, nur dass ich die Glasröhren, welche, wenn nicht äusserst vorsichtig gekühlt, beim Verschieben auf den Drähten leicht zerspringen, durch Kautschukröhrchen von 6 cm Länge und 1,5 cm Dicke ersetzte. Die hohe Lage der Drähte über dem Boden (2 m), welche vorerst durch die örtlichen Verhältnisse im Laboratorium bedingt war, zeigte sich für meine Methode als recht praktisch, indem man so vom Fernrohr aus, mit welchem die Ausschläge des Electrometers beobachtet werden, bequem die durch ein Querholz verbundenen beweglichen Kautschukröhrchen, resp. die über die Drähte gelegte Lecher'sche „Brücke" längs der Drähte verschieben kann. Zu diesem Zwecke wurde eine in sich

1) H. Rubens, l. c. p. 156.

zurücklaufende Schnur in der Mitte zwischen den Drähten über zwei feste Rollen geführt und in dieselbe je nach Bedarf die beweglichen Leydener Flaschen oder die „Brücke" eingeschaltet. Am Ende der Drähte befanden sich zwei ganz gleiche, an Capacität meist etwas grössere feste Flaschen. Um die beweglichen Röhrchen war je ein dünner, elastischer Messingdraht dreimal herumgewunden und bildete so die äussere Belegung der Leydener Flasche; mittelst eines Beetz'schen Schlüssels, zu welchem die spiralige Leitung sowohl von den beweglichen als von den festen Flaschen führte, konnten diese mit einem Edelmann'schen Quadrantelectrometer leitend verbunden werden. Man sieht, dass das Electrometer in verschiedenen Schaltungen benutzt werden kann. Leitet man das Quadrantenpaar I zur Erde ab, während man das Paar II mit dem ersten Draht (mittelst der Leydener Flaschen) verbindet und die Nadel mit dem zweiten Draht, so wird infolge der jederzeit entgegengesetzten Ladungen von Quadrantenpaar II und Nadel ein Ausschlag der letzteren erfolgen. Dieser ist jedoch noch leicht zu vergrössern, indem man, statt das Quadrantenpaar I zur Erde abzuleiten, dasselbe noch in Doppelschaltung mit der Nadel verbindet; denn es wird dann der durch Anziehung von Quadrantenpaar II und Nadel bewirkte Ausschlag noch durch die Abstossung von Quadrantenpaar I und Nadel unterstützt. Das Experiment bestätigt diese Ueberlegung und man hat durch diese Schaltungsweise den Vortheil, mit geringeren Potentialdifferenzen, also mit kleinerer Funkenstrecke, bei denen die Entladungen des Inductoriums regelmässiger erfolgen, arbeiten zu können; ein Umstand, der für die Ausführung, ja Ausführbarkeit der Messungen von Wichtigkeit ist. Bei den Versuchen, die ich mit dieser Anordnung anstellte, haben die Condensatoren am primären Leiter eine Plattendistanz von 2 cm, und die Funkenstrecke wird auf 1,5 mm constant erhalten. Die Drähte sind 10,5 m lang und endigen in kleinen quadratischen Platten. Parallel den Drähten ist ein Bandmaass gespannt. Man kann sich zunächst davon überzeugen, dass, wo auch immer sich die beweglichen Flaschen auf den Drähten befinden mögen, dieselben keine merkliche Störung für die Wellen verur-

sachen: die festen Flaschen am Ende zeigen stets denselben Ausschlag. — Die Fig. 27 gibt nun eine Darstellung der stehenden Welle. Als Abscissen sind die Lagen l der beweglichen Flaschen, wie sie am Bandmaass abgelesen wurden, aufgetragen und als Ordinaten die Ausschläge α des Electrometers in Scalentheilen. Man erkennt ein ziemlich scharf ausgeprägtes Maximum bei $l = 3{,}9$ m und gegen das Ende der Drähte ein zweites von ungefähr gleicher Grösse. Die Curve hat grosse Aehnlichkeit mit der von Hrn. Rubens auf bolometrischem Wege gewonnenen; auch hier erscheint das erste Minimum weniger tief ausgeprägt, wohl wegen der Nähe des primären Leiters. Die Messungen sind im allgemeinen in Abständen von 1 dcm ausgeführt; in der Nähe der Maxima jedoch habe ich auch Zwischenlagen von 0,5 dcm und noch weniger Distanz beobachtet und theilweise auch in der Zeichnung markirt, wo es nöthig schien. Um mich von der Constanz der Schwingung zu vergewissern, wurde auch öfters auf eine bereits erledigte Stelle der Drähte nochmals zurückgegangen und der Ausschlag α beobachtet. Während einer und derselben Versuchsreihe wurde der Inductionsapparat, der von einem Accumulatorenstrom von 2,5 Ampère gespeist wurde, ununterbrochen in Thätigkeit gelassen, überhaupt an der ganzen Vorrichtung und in der Nähe derselben nichts verändert. Es hätten sich leicht viel grössere Ausschläge durch Vergrösserung der Funkenstrecke erzielen lassen, indessen hielt ich es nach längerem Probiren im Interesse der Constanz der Wellen für rathsam, mit obigen Ausschlägen mich zu begnügen, zumal sie hinlänglich die Form der Schwingung zu erkennen gestatten.

Das Electrometer kann ferner die Rolle der Geissler'schen Röhre bei den Lecher'schen Versuchen[1]) ersetzen. Verschiebt man die „Brücke" auf den Drähten, so sind die Stellen stärkster Resonanz durch die grössten Ausschläge der festen Flaschen am Ende sehr scharf gekennzeichnet. So ist eine solche Resonanzstelle der Brücke bei $l = 1{,}70$ m. Lässt man die Brücke auf dieser Stelle fest liegen und sucht den Theil der Drähte hinter der Brücke bis ans Ende mit

1) E. Lecher, Wied. Ann, **41.** p. 850. 1890.

den beweglichen Flaschen genau wie vorhin ohne Brücke ab, so erhält man Ausschläge α, wie sie in Fig. 28 eingezeichnet sind. Hier konnten, wie man sieht, noch grössere Ausschläge bei genügender Constanz der Schwingung erzielt werden.

Es wurden ausserdem noch Messungsreihen angestellt, bei denen ich hinten am Ende der Drähte einen Condensator einschaltete; die Platten desselben, von 7,5 cm Radius, wurden von Glasstützen getragen und ihre Distanz konnte auf Hundertstel Millimeter genau mit Hülfe einer guten Mikrometerschraube abgelesen werden.

Es ist zunächst zu bemerken, dass grössere Ausschläge des Electrometers, wenn sich ein Condensator am Ende befindet, sehr unconstant werden; man muss sich daher mit kleinen α begnügen, um unter sich vergleichbare Resultate zu erhalten. Befriedigende Ausschläge erhielt ich, indem ich die Drähte allmählich bis auf eine Länge von 6,5 m verkürzte; die Dämpfung der Wellen war so eine geringere und man konnte infolge dessen mit kleinerer Funkenstrecke arbeiten, als es sonst bei längeren Drähten mit festen Flaschen am Ende möglich gewesen wäre. Anstatt des Funkenentladers auf dem Inductorium (cf. oben) war bei diesen Versuchen ein Funkenmikrometer im primären Leiter eingeschaltet, um die Funkenstrecke besser constant erhalten zu können, da der Strom öfters unterbrochen und die Polkugeln geputzt werden mussten. In der folgenden Tabelle enthält die erste Spalte die Plattendistanz E des Condensators am Ende. In der zweiten sind die dazu gehörigen Resonanzstellen der „Brücke“ (Knoten) eingezeichnet. Die Entfernung je zweier Knoten, also die halbe Wellenlänge $\lambda/2$, gibt die dritte Spalte; endlich die vierte und fünfte zeigt die Ausschläge α, wie sie mittelst der festen Flaschen am Ende beim Condensator erhalten werden, wenn die Brücke auf dem betreffenden Knoten liegt oder nicht.

Plattenabstand E	Resonanzstellen der Brücke:		$\frac{\lambda}{2}$	Ausschlag α mit Brücke auf:		ohne Brücke
	I. Knoten	II. Knoten		I. Knoten	II. Knoten	
0 mm	—	—	—	0	0	0
5	274,5 cm	—	—	3	—	6,5
6	253,5	—	—	3,5	—	8
7	231,0	—	—	4,5	—	9,5
8	223,2	636 cm	412,8	5	1,5	10,5
9	211,5	629	417,5	6,5	2	15
10	197,5	615	417,5	8	2	über 30
15	165,5	595,5	430,0	5	1,5	7
20	148,2	578,4	430,2	6	2	9
25	131,5	568,8	437,3	6,5	2	9,5
30	129,5	559,5	430,0	7	2	10
35	125,2	548,5	423,3	8	3	11
40	117,8	537,2	419,4	8	3	12
50	113	530,5	417,5	9	4	13
60	110,8	525	414,2	10	4	14,5
70	105	519,5	414,5	12	5	16

Die Tabelle zeigt Folgendes:

Sind die Condensatorplatten zusammengeschoben, also $E = 0$, so gibt es keine Stelle der Brücke, bei welcher die festen Flaschen am Ende einen Ausschlag aufwiesen. Wir mögen die Entladungen noch so kräftig machen, niemals ist ein Ausschlag zu erzielen. Wir haben eben in diesem Falle einen Knotenpunkt am Ende der Schwingung; die festen Flaschen können daher auch keine Resonanzstelle anzeigen. Dass eine solche überhaupt vorhanden ist, lässt sich natürlich mit den beweglichen Flaschen zeigen; sie ist indessen in der Tabelle nicht verzeichnet, weil bei diesen Versuchen im übrigen stets nur mit den festen Flaschen gearbeitet wurde.

Oeffnen wir nun den Condensator, so sehen wir zunächst, wie der eine bisher vorhandene Knoten sich immer mehr nach dem primären Leiter zu verschiebt, und bei $E = 8$ mm ist noch ein zweiter Knoten constatirbar, offenbar derselbe, der vorher bei $E = 0$ sich im Condensator am Ende befand; denn wir sehen, und das ist der zweite Punkt, den die Tabelle uns zeigt, dass der Ausschlag α (Phase) am Ende immer mehr wächst, je weiter wir den Plattenabstand machen.

Diese Thatsachen sind bereits durch frühere Untersuchungen auf anderem Wege mittelst Geissler'scher Röh-

ren besonders durch die Herren Cohn und Heerwagen[1]) ausführlich festgestellt worden.

Von $E = 15$ mm an, also unter dem horizontalen Strich in der Tabelle, ist im Interesse der Constanz der Ausschläge die Funkenstrecke um 1 mm verkleinert worden gegen vorher, daher sind die α von dort an nur mit den weiter unten folgenden vergleichbar.

Was schliesslich die Rubrik $\lambda/2$ betrifft, so würde man, wie es ausserdem die Herren Cohn und Heerwagen[2]) sehr wohl durch das Experiment bestätigt haben, mit Verkleinerung der Capacität des Condensators ein Abnehmen von $\lambda/2$ erwarten; meine Tabelle zeigt hingegen zuerst ein Steigen und dann wieder ein Fallen. Es muss hierzu bemerkt werden, dass die Zahlen der zweiten und dritten Spalte, aus denen $\lambda/2$ folgt, die Mittel aus zwei Beobachtungsreihen darstellen, die untereinander um nur 2,5 cm durchschnittlich abwichen; nur ein einziges mal, bei $E = 30$, war eine grösste Differenz von 5 cm vorhanden. Es können daher obige Differenzen nicht aus Beobachtungsfehlern abgeleitet werden. Leider war für kleinere E der zweite Knoten nicht zu beobachten, weil er in die Zuleitungen zum Condensator fiel, wo die Brücke nicht aufgelegt werden konnte. Dass die beiden Knoten, welche die Tabelle überhaupt nur enthält, für die verschiedenen E auch einander wirklich entsprechen und nicht etwa zum Theil von anderen Partialschwingungen herrühren, kann keinem Zweifel unterliegen. Das Electrometer zeigt bei der Empfindlichkeit, mit der ich arbeitete, eben nur die stärkste d. h. einfachste Schwingung an. Ich glaube daher den Schluss ziehen zu dürfen, dass obige Resultate durch Störungen in der Umgebung der Drähte etwas beeinflusst waren; denn es war leider aus Raummangel nicht möglich gewesen, die Drähte soweit von grösseren Metallmassen wie starken Gasröhren etc. entfernt zu spannen, als es vielleicht erforderlich gewesen wäre. Indessen glaube ich immerhin, dass obige Tabelle trotzdem die übrigen Resultate genügend zu illustriren vermag; die etwaigen Ab-

1) Cohn u. Heerwagen, Wied. Ann. **43**. p. 350. 1891.

2) Cohn u. Heerwagen, l. c. p. 353.

nahmen der $\lambda/2$ würden bei ungestörter Schwingung wohl kaum mehr als etwa 20 cm im Maximum betragen haben, wie ich aus den Tabellen von Cohn und Heerwagen[1]) für ein analoges λ_n schliesse. Ein solcher Werth würde dann aber gegenüber dem gesammten Wandern der Knoten um ca. 170 cm nicht sehr stark in Rechnung kommen können.

Mit Hülfe dieser Electrometermethode ist man offenbar auch im Stande, die mittelst eines einzigen Drahtes fortgeleitete Welle messend zu verfolgen. Man leitet dazu das eine Quadrantenpaar zur Erde ab, während man das andere, in Doppelschaltung mit der Nadel verbunden, an den schwingenden Draht mittelst eines Kautschukröhrchens anschliesst. Eine Hälfte des primären Leiters bleibt ganz ebenso wie bei den obigen Versuchen; der andere Pol des Ruhmkorff wird zugleich mit der Erde leitend verbunden, wodurch man sehr kräftige Entladungen erzielt. Leider habe ich mich nur im allgemeinen überzeugen können, dass die Electrometermethode auch hierbei sehr wohl anwendbar ist; auf wirklich genaue Messungen musste ich jedoch wegen der örtlichen Störungen, die sich hierbei offenbar und in weit höherem Maasse als bei zwei Drähten bemerklich machten, verzichten. Bei zwei Drähten haben wir in gewisser Beziehung ein in sich geschlossenes System vor uns; denn die electrischen Kraftlinien bewegen sich in Kreisen von einem Draht zum anderen lothrecht zu den Drahtaxen. Bei einem Draht hingegen gehen die Kraftlinien nach allen Richtungen von ihm aus, strahlenförmig, ins Unendliche; es müssen sich daher Störungen in der Umgebung sehr bald bemerklich machen, wie man denn auch sofort den Ausschlag des Electrometers sich verändern sieht, wenn der Beobachter seinen Arm z. B. in eine andere Lage bringt.

Es dürfte gewiss von Interesse sein, unter günstigeren Bedingungen und mit den nöthigen Schutzmaassregeln die Electrometermethode auch bei einem einzigen Drahte genau durchzuführen, zumal hierbei die sonst so bequeme Brückenmethode nicht anwendbar ist. Obige Mittheilung konnte nur in allgemeinen Umrissen die Anwendbarkeit der Methode skizziren.

1) Cohn u. Heerwagen, l. c. p. 353.

Nachtrag. Hr. Prof. Boltzmann hatte, als obiges bereits fertig vorlag, die Freundlichkeit, mich noch auf eine Arbeit von Boys, Briscoe und Watson[1]) aufmerksam zu machen und ich erwähne dieselbe noch kurz der Vollständigkeit wegen. Die genannten Herren haben mittelst eines Apparates, der auf dem Princip des Joule'schen Convectionsluftthermometers beruht, die electromagnetische Strahlung der Messung zugänglich gemacht.

Es sei mir gestattet, den Herrn Prof. Dr. Lommel, Privatdocent Dr. Grätz und Assistent Dr. Fromm für ihr freundliches Entgegenkommen meinen Dank auszusprechen.

München, Physik. Inst. d. Univ., Ende Juli 1891.

---

1) Boys, Briscoe u. Watson, Proc. of the Physical Society. **11.** p. 20. 1891.

IX. *Ueber die durch Sonnenlicht bewirkte electrische Zerstreuung von mineralischen Oberflächen; von J. Elster und H. Geitel.*

§ 1. Leitende Gesichtspunkte.

Der einzige nichtmetallische Stoff, bei dem wir eine deutliche Einwirkung der entladenden Kraft des Sonnen- und Tageslichtes nachweisen konnten, war bislang die Balmain'sche Leuchtfarbe.[1])

Die Bemühungen des Hrn. Lampa[2]), sowie unsere eigenen auf dem Sonnblickgipfel[3]) haben die Frage nach der lichtelectrischen Wirksamkeit anderer nichtmetallischer Körper gegenüber den Sonnenstrahlen nicht vorwärts gebracht, da Lampa's Resultat ein rein negatives, das unsere unentschieden war. Jedenfalls ging aus unseren Versuchen das eine hervor, dass es schwerlich erfolgversprechend gewesen sein würde, beliebige, der Erdoberfläche entnommene Körper auf ihr electrisches Verhalten im Sonnenlichte mittelst der üblichen Methode zu prüfen. Es war zunächst in ähnlicher Weise, wie es uns bei metallischen Oberflächen geglückt war, eine Regel aufzusuchen, nach der sich wenigstens annähernd der Grad der Lichtempfindlichkeit einer Substanz im voraus beurtheilen liess. In dem Umstande, dass die Balmain'sche Farbe, ein stark phosphorescirender Körper, sich wirksam erwiesen hatte, glaubten wir einen derartigen Fingerzeig zu erblicken und wandten deshalb unsere Aufmerksamkeit den phosphorescirenden Mineralien zu.

Zuvor aber prüften wir eine Reihe künstlicher Phosphore auf ihr lichtelectrisches Verhalten. Hier zeigte sich, dass alle diese Substanzen — wir verwandten die Schwefel-

1) J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **38.** p. 507. 1889.

2) Lampa, Anzeiger d. Wien. Acad. Nr. 9. p. 79. 1890.

3) J. Elster u. H. Geitel, Wien. Ber. **99.** Abthl. IIa. p. 1098. 1891; auch Exner's Rep. **27.** p. 419. 1891 u. Meteorolog. Zeitschr. **8.** p. 321 1891.

verbindungen der Metalle Ca, Sr, Ba, denen wir nach Vorschrift der Herren Klatt und Lenard[1]) Spuren der Metalle Cu und Mn zusetzten — im allgemeinen um so kräftiger lichtelectrisch wirkten, je lebhafter sie phosphorescirten. Bei schwacher Phosphorescenz war die Zerstreuung der negativen Electricität im Sonnenlichte mit unseren bisherigen Hülfsmitteln nur eben noch erkennbar.

Wir glaubten daher die Hypothese wagen zu dürfen, dass die beiden Erscheinungen gegenseitig abhängig wären, und dass wir uns bei der Aufsuchung lichtelectrisch wirksamer Mineralien durch ihr Phosphorescenzvermögen leiten lassen könnten.

Da nun aber die meisten der phosphorescirenden Mineralien eine Phosphorescenz aufweisen, die weit schwächer und namentlich nicht so anhaltend ist, wie die selbst schwach wirkender künstlicher Phosphore, so mussten wir erwarten, dass zur Untersuchung der Mineralien eine Verfeinerung unseres Verfahrens unumgänglich nothwendig sein würde. Eine fernere Bemerkung, die wir an künstlichen Phosphoren machten und die uns späterhin von Werth wurde, bestand darin, dass das Maximum der lichtelectrischen Wirksamkeit stets an frischen Bruchflächen der Substanz hervortritt.

Wir konnten so aus den Versuchen mit künstlichen Phosphoren folgende Anhaltspunkte für die vorzunehmende Untersuchung gewinnen:

1. Die lichtelectrische Entladung ist wahrscheinlich in deutlicher Weise nur bei phosphorescirenden, frisch gepulverten Mineralien zu erwarten.

2. Die von Hrn. Lampa und uns in Anwendung gebrachte Methode ist vielleicht zur Erzielung eines positiven Resultates nicht empfindlich genug gewesen.

Im Folgenden erlauben wir uns, die Resultate unserer Untersuchungen betreffend die lichtelectrische Entladung durch Sonnenlicht an Mineralien mitzutheilen.

§ 2. Apparat und Methode.

Wir wenden uns zunächst zur Darlegung gewisser Uebelstände der von Hrn. Lampa und uns früher benutzten

1) V. Klatt u. Ph. Lenard, Wied. Ann. **38.** p. 90. 1889.

Methode. Dieselbe bestand darin, dass dem zu untersuchenden Körper eine negative electrische Ladung ertheilt wurde, deren Höhe durch den Maximalausschlag des Exner'schen Electroskopes eine obere Grenze von 150—250 Volt gesetzt war.

Bei Belichtung durch Sonnenlicht zeigte sich dann in einem Zeitintervall von 30—60 Secunden (abgesehen von den schon in den früheren Abhandlungen namhaft gemachten meist metallischen Substanzen) *keine* wahrnehmbare Wirkung, d. h. die Electricitätszerstreuung an der Oberfläche dieser Körper erschien nicht merklich grösser im Lichte als im Dunkeln. Bei positiver Electrisirung ist eine Beschleunigung der Zerstreuung durch Belichtung bekanntlich nicht zu erwarten, es wurde auch niemals eine darauf hindeutende Erscheinung beobachtet.

Man könnte zunächst daran denken, diese Methode im Wesentlichen beizubehalten und nur feiner auszubilden. Eine Steigerung der Empfindlichkeit liesse sich dadurch erreichen, dass man die anfängliche Ladung höher wählt. Dann entsteht aber eine neue Schwierigkeit dadurch, dass es kein einfaches Electrometer gibt, elektrische Spannungen, die bis etwa 1000 Volt gehen, rasch und sicher zu bestimmen. Auch würde bei so hohen Spannungen der Electricitätsverlust durch mangelhafte Isolation und durch gewöhnliche Zerstreuung in die Luft eine sehr bedeutende Quelle von Fehlern bilden, durch welche die eigentliche Lichtwirkung vielleicht ganz überdeckt wird. Von beiden Uebelständen ist die von uns neuerdings verwandte Methode [1]) frei.

Der Apparat, dessen wir uns bedienten, ist Fig. 1 dargestellt.

In der Mitte eines kreisrunden, gut zur Erde abgeleiteten, eisernen Tischchens von 17 cm Durchmesser, ist ein durchbohrter Siegellackklotz *K* eingelassen, dessen Axe durch einen am unteren Ende mit einer Klemme *r* versehenen Stahlstift gebildet wird, während das obere die flache, oxy-

1) Eine ähnliche Anordnung ist von Hrn. Righi bei Feststellung der photoelectrischen Convection in verdünnter Luft benutzt worden. Vgl. Beibl. **14.** p. 1167. 1890.

dirte Eisenschale P von 6,5 cm Durchmesser trägt. Die Vorrichtung kann überdeckt werden durch einen aussen mit Stanniol überzogenen und ebenfalls zur Erde abgeleiteten Holzkasten, dessen obere schräge Endfläche durch eine dünne klare Gypsplatte g gebildet wird. In die eine Seitenwandung des Kastens ist ein zweiter durchbohrter Siegellackklotz K' eingelassen, durch welchen ein Metallstift durchgeführt wurde, dessen inneres Ende ein Eisendrahtnetz N trägt. (Die Weite der quadratischen Maschen beträgt etwa 2 mm.) Das Netz befindet sich in 1 mm Entfernung von dem oberen, 5 mm hohen Rande der Schale. Wir verbinden nun den Draht b und damit auch das Netz N mit dem positiven Pole einer vielpaarigen Säule, während a und damit auch P mit einem empfindlichen Electrometer (Quadrant-Electrometer, 1 Daniell = 30 Scalentheile) communicirt. Dieses ist, während die obengenannte Verbindung hergestellt wird, zur Erde abgeleitet. Hebt man nun, nachdem N durch die Säule auf constantes Potential geladen ist, die Erdleitung des Electrometers auf, so misst der Ausschlag der Electrometernadel das Quantum Electricität, das in einem gegebenen Zeitintervalle die Luftschicht zwischen N und P passirt. Ein der Form des Kastens angepasster (in der Figur punktirt gezeichneter) Metalldeckel MM_1 gestattet den Zutritt des Lichtes zu Eisenschale P abzuschneiden.

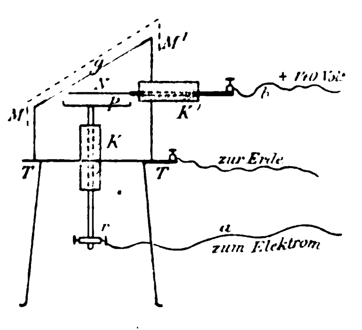


Fig. 1.

Bringt man in die Schale P irgend einen lichtelectrisch wirksamen Körper, etwa ein 1 cm langes Stückchen blanken Magnesiumbandes, das N nicht berührt, und hebt die Erdleitung auf bei *geschlossenem* Deckel MM_1, während N mit dem positiven Pole einer trockenen Säule von ca. 800 Volt Spannung in leitender Verbindung steht, so überträgt sich durch die Luftschicht in einem Zeitraum von 30 Secunden kaum die Spur einer Ladung (1—2 Scalenthl.) Wiederholt man den Versuch unter Zutritt von Sonnen- oder hellem Tageslicht, so schwin-

det in etwa 2 Secunden die Scala aus dem Gesichtsfelde. Es geht also von *N* zu *P* ein photoelectrischer Strom, für welchen das belichtete Metall die Kathode ist. Eine Umschaltung der Säule hat sofortiges Erlöschen der Erscheinung zur Folge. In diesem Verhalten liegt ein wichtiges Prüfungsmittel photoelectrischer Wirkungen; es wurde daher bei keinem der untersuchten Mineralien verabsäumt, diese „Gegenprobe“ mehrfach anzustellen.

Bei einigermaassen stark wirkenden lichtempfindlichen Körpern, wie z. B. amalgamirtem Zink, kann man das Quadrantelectrometer durch das Exner'sche Electroscop ersetzen. Bei Lichtzutritt schlägt dasselbe selbst in zerstreutem, durch Glas hindurchgegangenem Tageslichte in kurzer Zeit durch; im Dunkeln zeigt es nur Spuren einer Divergenz (vermuthlich in Folge des Staubgehaltes der Luft zwischen *P* und *N*), nachdem der Apparat lange Zeit (10—20 Minuten) sich selbst überlassen war.

Das auseinandergesetzte Verfahren gestattet die Verwendung beträchtlicher electrischer Spannungen, ohne den Gebrauch eines der empfindlichsten electrischen Messinstrumente auszuschliessen. Ausserdem gewährt dasselbe noch den bei subtilen Versuchen nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass durch den Einfluss von Isolationsfehlern nie zu grosse Zahlen vorgetäuscht werden können. Man findet vielmehr zu kleine, wenn die Stützen, welche die Electrometerdrähte tragen, ungenügend isoliren. Entweicht über diese soviel Electricität, wie in gleichem Zeitraume durch Belichtung dem Electrometer zugeführt wird, dann erscheint ein lichtelectrisch wirksamer Körper unwirksam. (Als Isolir-Material verwandten wir blanke, frische Siegellackstangen, und zwar in ihrer ganzen Länge, die vor den Versuchen mit Hilfe eines Bunsenbrenners schwach angewärmt wurden.) Es ist ferner *unmöglich*, dass ohne Vermittlung der Luftschicht zwischen *P* und *N* Electricität von *N* nach *P* fliesst, da sowohl der überdeckende Kasten, wie auch das eiserne Tischchen gut leitend mit der Erde verbunden sind.

Bei dieser Art der Beobachtung ist erforderlich, dass während der Dauer vergleichender Messungen das electrische Potential des Netzes *N* unveränderlich erhalten wird. Wir

erreichten dies auf zweifache Art. Entweder verbanden wir N mit dem positiven Pol einer Batterie von 100 Trockenelementen Thor (Polspannung ca. 140 Volt), oder wir combinirten vier trockene Zamboni'sche Säulen von 16 □cm Plattenoberfläche und 1100 Elementen *neben* einander und hatten dann eine freie Spannung von ca. 300 Volt zur Verfügung. Schliesslich muss noch bemerkt werden, dass der Apparat Fig. 1 vor dem Süd-Fenster unseres Laboratoriums Aufstellung gefunden hatte; sämmtliche Versuche wurden also nicht im Zimmer, sondern im Freien vorgenommen.

§ 3. Versuche mit Flussspath.

Folgende Arten phosphorescirenden Flussspathes haben wir auf ihre lichtelectrische Wirksamkeit geprüft:

1. Käufliches Flussspathpulver, wie es zur Glasätzung benutzt wird.
2. Chlorophan aus Rauris, Salzburg.
3. Fluorit aus Wölsendorf (Bayern), sog. Stinkfluss.

Alle drei Flussspatharten entwickelten nach vorhergegangener Magnesiumbelichtung bläulich weisses, langsam abklingendes Phosphorescenzlicht.

In die Eisenschale P des soeben beschriebenen Apparates als grobkörniges Pulver eingeführt, zeigten sie alle drei im Sonnenlichte die lichtelectrische Entladung in unzweideutiger Weise.

Am stärksten wirkte der Wölsendorfer Fluorit; nicht ganz so stark der Rauriser Chlorophan; weit schwächer der gemahlene Flussspath.

Bei dem Stinkfluss schwand in etwa 5″ bei einer constanten Ladung des Netzes von + 300 Volt die Scala aus dem Gesichtsfelde des Fernrohres; bei gleich grosser aber entgegengesetzter Ladung desselben blieb sie in Ruhe. Jede theilweise Beschattung der pulverisirten Substanz, sei es zufällig durch Wolken oder durch einen vorgehaltenen Pappschirm verlangsamt den Gang der Electrometernadel bedeutend, brachte sie aber nicht vollständig zum Stillstande. Nur wenn der lichtdicht schliessende Deckel MM_1, aufgesetzt wurde, hörte jede wesentliche Uebertragung positiver Electricität vom Netz zur Schale auf.

Nicht blos die directen Sonnenstrahlen, sondern auch das zerstreute Tageslicht erwiesen sich als wirksam.

Am 25. August d. J. ergaben sich z. B. unter Mittag, aber bei Ausschluss directen Sonnenlichtes folgende Zahlen:

Gemahlener Flussspath:	+ 21	Scalenthl.	in	30″
Rauriser „ „ :	+ 40	„	„	30″
Wölsendorfer „ „ :	+ 400	„	„	30″.

Die constante Ladung des Netzes betrug hier + 140 Volt (Thorbatterie).

Die Wahrnehmung, dass frische Bruchflächen weit intensiver wirken als alte, fanden wir auch bei diesen natürlichen Phosphoren bestätigt. Als z. B. der Rauriser Flussspath nach wochenlangem Liegen erneuter Untersuchung unterworfen wurde, fand sich nach 60 Secunden nur eine Ablenkung von + 50 Scalentheilen (Tageslicht), die für die gleiche Belichtungsdauer auf + 270 stieg, nachdem die Substanz frisch gepulvert worden war.

Es schien uns von Wichtigkeit zu entscheiden, welche Lichtstrahlen es sind, die die fragliche Wirkung bei Flussspath hervorbringen; wir ersetzten daher die Belichtung mit Tageslicht durch solche mit Funkenlicht (geliefert durch einen kleinen Ruhmkorff'schen Apparat von 2 cm Funkenlänge in Verbindung mit einem Condensator) und fanden zu unserer Ueberraschung, dass die Wirkung der ultravioletten Strahlen zwar erkennbar, aber auffallend schwach war, weit schwächer, als die zerstreuten Tageslichtes. Es sind demnach nicht die ultravioletten Strahlen, welche der Hauptsache nach die Wirkung hervorbringen. Diesem Versuchsergebnisse entspricht vollkommen die Thatsache, dass Substanzen, wie farbloses und gefärbtes Glas die Wirkung von Sonnen- und Tageslicht zum Theil durchlassen. Durch Zwischenschaltung einer klaren Glasplatte sank z. B. bei dem Wölsendorfer Fluorit die Ablenkung in 30″ nur von 410 auf 250 Scalentheile. Blaues (Kobalt) Glas hemmte die Erscheinung kaum stärker als klares; die Ablenkung betrug hier 210 Scalenthl. in 30″. Gelbe und rothe Gläser heben dagegen die Wirkung fast ganz auf; es wurden hier nur 7 bezw. 3 Scalenthl. Ablenkung in 30″ notirt.

Die überraschend starke Wirkung des Fluorits veran-

lasste uns, für diese Substanz zu dem Exner'schen Electroskop als Messinstrument zurückzukehren, in der Voraussicht unter Verwendung der gleichen Methode einen Demonstrationsversuch für die lichtelectrische Entladung an einer mineralischen Oberfläche aufzufinden.

In der That kann man sich mit den einfachsten Mitteln einen Apparat herrichten, der in hellem Lichte und bei genügend starker Electrisirung des Drahtnetzes selbst im Zimmer bei geschlossenen Fenstern functionirt. Fig. 2 stellt schematisch diesen Apparat dar.

Die metallische, kreisrunde Scheibe *P* von 20 cm Durchmesser mit schwach aufgeworfenem Rande ist durch die angekittete Siegellackstange s_1 isolirt in einem eisernen Retortenhalter befestigt und durch einen Draht mit dem Exner'schen Electroskope *E* verbunden. Ihr gegenüber bringt man ein gleichgrosses, weitmaschiges, ebenfalls isolirt aufgestelltes Drahtnetz an. Nachdem die Platte *P* mit frisch gepulvertem Flussspath bedeckt worden, schiebt man das Netz bis auf etwa $^1/_2$ cm Entfernung an die Platte heran. Bei der hohen Ladung, welche man dem Netze *N* ertheilen muss, ist die Wahl eines geringeren Abstandes nicht zu empfehlen; es gerathen sonst leicht durch electrische Anziehung Mineraltheilchen mit *N* in Berührung. Das Netz ist mit dem positiven Pol einer trocknen Säule von 300 bis 1000 Volt Polspannung — je nach der Intensität des verwandten Lichtes — zu verbinden.

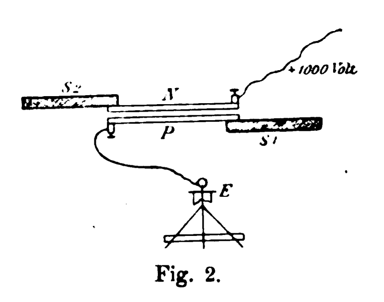


Fig. 2.

Wir erhielten bei relativ schwachem Lichte (5 Uhr abends am 5. Aug. d. J.; Sonne stark verschleiert) zunächst bei geöffnetem Fenster folgende Zahlen:

Ladung des Netzes + 1000 Volt; das Exner'sche Electroskop zeigte

nach 1	Min. Beleuchtung	116	Volt Spannung	
„ 2	„ „	217	„ „	
„ $2^1/_4$	„ „	250	„ „	(Maximalausschl.)

Jetzt wurden die Laden geschlossen und das Licht so regulirt, dass das Electroskop noch eben abgelesen werden konnte. Es zeigte nun das Electroskop:

nach 1	Minute	0,0	Volt	Spannung
„ 2	„	4,0	„	„
„ $3^1/_4$	„	6,0	„	„

Nach dem letzten Versuche wurden die Laden wieder geöffnet, in der darauf folgenden Minute übertrug sich auf *P* eine Spannung von 120 Volt, die nach einer weiteren Minute bei geschlossenem Laden auf nur 132 Volt stieg, um schliesslich bei wieder geöffnetem Laden in der letzten Minute den Maximalausschlag zu erreichen.

Nachdem dem Netze eine Ladung von — 1000 Volt ertheilt worden war, wurde das Mineral 2 Minuten lang dem Lichte ausgesetzt; jedoch ohne dass das Electroskop eine mehr als 18 Volt betragende Spannung angezeigt hätte.

Auch bei geschlossenem Fenster, also Einschaltung von Glas in den Gang der Sonnenstrahlen, lässt sich die gleiche Erscheinung beobachten, nur vergeht etwa die doppelte Zeit; bis die Spannung zu dem durch das Instrument noch messbaren Maximalbetrage angewachsen ist.

Es ist bekannt, dass die lichtelectrische Entladungsgeschwindigkeit an Metallen mit Verdünnung des den belichteten Körper umgebenden Gases beträchtlich ansteigt. Es lag deshalb nahe, das Verhalten des Flussspathes auch in höchstverdünnten Gasen zu prüfen. Das Ergebniss war indess, dass im Vacuum die Lichtempfindlichkeit des Minerals zugleich mit seiner electrischen Leitfähigkeit vollständig erlischt. Wahrscheinlich ist der Verlust der Leitfähigkeit die primäre Wirkung des Vacuums, veranlasst durch die Verdampfung der anhaftenden Feuchtigkeit, durch welche dann erst das Unvermögen, negative Electricität abzugeben, bedingt wird. Dauernd wird jedoch die Eigenschaft lichtelectrisch zu wirken, *nicht* zerstört. Untersucht man das unmittelbar dem geöffneten Recipienten entnommene Material in der oben beschriebenen Weise, so ist die Wirkung sofort wieder nachweisbar.

Es sei noch bemerkt, dass die von uns untersuchten

künstlichen Phosphore im Vacuum das gleiche Verhalten wie Flussspath zeigten.

Ferner verdient noch hervorgehoben zu werden, dass Benetzung mit Wasser die lichtelectrische Wirkung *nicht* aufhebt, sondern nur bedeutend vermindert; dagegen verliert der Flussspath seine lichtelectrischen Eigenschaften durch Glühen in einem Platintiegel gänzlich; auch erneutes Pulverisiren stellt sie nicht wieder her.

Durch das Erlöschen der lichtelectrisohen Wirksamkeit des Flussspathes beim Glühen wird bewiesen, dass diese nicht etwa dem Fluorcalcium selbst als besondere Eigenschaft zukommt.

Da nun der geglühte Flussspath nach der Belichtung mit einer Magnesiumflamme keine deutliche Phosphorescenz mehr erkennen lässt, so ist auch hier ein Parallelismus der lichtelectrischen Wirkung und der Phosphorescenz unverkennbar. Man wird darauf geführt, anzunehmen, dass im krystallisirten Flussspath irgend eine fremde wirksame Verbindung enthalten ist, gerade wie auch andere, an sich nicht phosphorescirende Verbindungen, z. B. die reinen Schwefelverbindungen der Metalle Ca, Ba, Sr und die Thonerde durch Zusatz von Spuren gewisser Metalloxyde phosphorescirend werden. Während aber die letztgenannten Körper in höherer Temperatur beständig sind, wird die im Flussspath enthaltene Verbindung zerstört. Man würde dann die Ungleichheit in der lichtelectrischen Wirkung der verschiedenen Flussspathvarietäten auf mehr oder weniger hohen Gehalt an diesem Fremdkörper zurückführen können. Welcher Art dieser ist, kann wohl allein durch eine genaue Analyse festgestellt werden, für welche der Wölsendorfer Fluorit das geeignetste Material liefern würde.

Wir fanden in Naumann's Lehrbuch der Mineralogie eine Bemerkung Wyrouboff's, nach welcher die Ursache der Phosphorescenz des Fluorits ein Gehalt an einer flüchtigen, in Aether löslichen Kohlenwasserstoffverbindung sein soll.

Es ist bemerkenswerth, dass die von Hrn. Hankel [1]) aufgefundene photoelectrische Erregung des Flussspathes durch

1) Wiedem. Electricit., Bd. 2. p. 329. 1883.

Lichtstrahlen derselben Art bewirkt wird, die auch die Zerstreuung der negativen Electricität von der Oberfläche dieses Minerals befördern.

§ 4. Versuche mit anderen phosphorescirenden Mineralien.

Keines der anderen nach dem Flussspath von uns untersuchten Minerale zeigt die lichtelectrische Entladung auch nur angenähert so stark wie dieser.

Man wird hier gezwungen, dasselbe je nach der Grösse der dem Netze ertheilten Ladung zwei bis fünf Minuten dem Sonnenlichte auszusetzen. Durch die Erwärmung während dieser langen Expositionszeit bilden sich Luftströmungen im Inneren des mit Gyps verschlossenen Kastens aus, die ohne Frage Staub von der gepulverten Substanz aufwirbeln, der dann stets eine gewisse Electricitätsmenge vom Netz zur Schale überträgt. So kommt es, dass in der Regel auch bei negativer Electrisirung des Netzes bei Belichtung ein grösserer Betrag übergeführt wird, als bei Nicht-Belichtung; immerhin bleibt bei vielen Mineralien dieser Betrag nicht unwesentlich gegen den zurück, der bei positiver Electrisirung des Netzes beobachtet wird. Die „Gegenprobe" ist hier von der grössten Wichtigkeit, und man wird nur solche Mineralien als lichtelectrisch wirksam ansehen dürfen, bei denen sich constante Unterschiede in stets demselben Sinne bei positiver und darauf folgender negativer Electrisirung des Netzes herausstellen.

Die in der untenstehenden Tabelle unter No. 1—7 aufgeführten Mineralien haben wir auf ihr lichtelectrisches Verhalten geprüft und glauben, dass bei den meisten derselben die lichtelectrische Wirkung, wenn auch im Vergleiche zum Flussspath und den electropositiven Metallen schwach, so doch deutlich erkennbar hervortritt. Da es uns nämlich trotz sorgfältigster Prüfung nicht möglich gewesen ist, in unserer Versuchsanordnung eine Fehlerquelle ausser der obengenannten und durch die Gegenprobe controlirten zu entdecken, so liegt für uns kein Grund vor, an der Realität der Versuchsergebnisse zu zweifeln. Dass die lichtelectrische Wirksamkeit mehrerer Mineralien, die deutlich zu phosphoresciren vermögen, ziemlich gering ist, braucht noch

Nr.	Mineral	Fundort	Datum	Drahtnetz positiv [1]); Ladung des Electrometers		Gegenprobe [2])	Phosphorescenz	Bemerkungen
				belichtet	unbelichtet			
1.	Kryolith	Ivigtut, Grönland	31./VIII.	+ 18,0	+ 3,0	− 2,0	sehr schwach	bei Vorversuchen am 7. VI. 91 + 65 in 1/2 Min.; bei Beschattung erlosch die Wirkung.
2.	Schwerspath		3./VIII.	+ 18,0	+ 5,2	− 3,0	deutlich, doch schn. abklingend	
3.	Cölestin mit Kalkspath a. Schwefel	Girgenti, Sicilien	11./VIII. 15./VIII.	+ 48,5 + 39,0	+ 16,0 + 8,0	− 11,0 − 2,0	sehr stark und andauernd	
4.	Aragonit	Ungarn	11./VIII.	+ 21,0	+ 11,0	− 12,0	schwach, schnell abklingend	
5.	Strontianit	Hamm, Westphalen	5./VIII.	+ 23,0	+ 12,5	− 14,0	sehr stark, zieml. andauernd	bei Vorversuchen am 7. VI. 91 + 30 in 1/2 Min.
6.	Kalkspath (Tropfstein)	Rübeland, Harz	15./VIII.	+ 16,0	+ 8,0	− 1,0	stark, schnell abklingend	
7.	Feldspath	Rauris, Salzburg	15./VIII.	+ 25,0 + 13,5	+ 13,0 + 5,0	− 6,0 − 4,5	schwach, schnell abklingend	
8.	Granit	Schweden	2./IX.	+ 22,7	+ 1,2	− 6.6	nicht vorhanden	

1) Bei Nr. 1—7 Spannung = ± 140 Volt (Thorbatterie); Exposition 5 Min.
bei Nr. 8 „ = ± 300 „ (Trockensäule); „ 2 Min.

2) Bei Anstellung der Gegenprobe liessen folgende Stoffe *keine* deutlichen Unterschiede erkennen: Kaolin, Schreibschiefer, Glimmerschiefer, Kochsalz und Pflanzenblätter.

kein Beweis gegen unsere Leithypothese zu sein, dass lichtelectrische Empfindlichkeit und Phosphorescenz im Wesentlichen parallel laufen. Für das Zustandekommen der lichtelectrischen Zerstreuung ist nämlich die erste Bedingung die, dass die bestrahlte Substanz überhaupt ein Leiter der Electricität ist, andernfalls kann keine Electricitätsbewegung in ihr stattfinden. Hieraus erklärte sich ja schon die Unwirksamkeit des Flussspathes im Vacuum. Nun sind manche der untersuchten Mineralien, z. B. Kalkspath, in reinem Zustande fast vollkommene Isolatoren; es darf daher der geringe Electricitätsverlust von ihrer Oberfläche aus nicht gerade überraschen.

Während die unter Nr. 1—7 aufgeführten Mineralien sammt und sonders wohldefinirte Species sind, haben wir schliesslich noch die unter Nr. 8 aufgeführte Felsart (Granit) in die Untersuchung hineingezogen, die uns wegen ihrer grossen Verbreitung auf der Erdoberfläche von besonderem Interesse schien. Da ein Bestandtheil derselben Feldspath ist, und dieser sich wirksam erwiesen hatte, so waren auch hier Spuren der lichtelectrischen Wirkung zu erwarten.

Um zugleich ein Beispiel dafür zu geben, wie die in der Tabelle verzeichneten Zahlen gewonnen wurden, theilen wir diese Beobachtung noch aus dem Beobachtungsprotokolle ausführlich mit:

Versuche mit schwedischem Granit am 2. September mittags.

Substanz frisch gepulvert; vier trockne Säulen parallel geschaltet; Expositionszeit zwei Minuten; Sonne frei von Wolken:

	Ladung des Netzes	Ladung der Schale nach 2′ unbelichtet	belichtet
1)	— 300 Volt	0,0	— 0,5
2)	+ 300 „	+ 3,0 + 0,5 + 0,5	+ 25,0 + 23,0
3)	— 300 „	0,0	— 12,0
4)	+ 300 „	+ 1,0	+ 20,0
5)	— 300 „	— 1,0	— 7,5

Die unter Nr. 8 aufgeführten Mittelwerthe sind hieraus abgeleitet.

Die positiven Werthe zeigen hier während der Dauer der Beobachtungen eine deutliche stetige Abnahme (25, 23,

20), die darauf hinzudeuten scheint, dass bei Verwendung frischer Bruchflächen die belichtete Fläche allmählich ermüdet; es wurde schon oben bemerkt, dass das Gleiche auch beim Flussspath hervortritt.

§. 5. Resultate.

Stellen wir noch kurz die Ergebnisse unserer Untersuchung zusammen:

1. Flussspath ist im Sonnen- und Tageslicht deutlich lichtelectrisch wirksam.

2. Verschiedene Varietäten dieses Minerals weisen erhebliche Unterschiede in ihrem lichtelectrischen Verhalten auf. Am stärksten wirkte Fluorit aus Wölsendorf in Bayern, sogenannter Stinkfluss.

3. Die Entladung durch Licht geht unter Verwendung *frischer* Bruchflächen des Minerals weit rascher vor sich, als bei Verwendung alter Oberflächen.

4) Es sind vernehmlich die *blauen* Lichtstrahlen, nicht ausschliesslich die ultravioletten, welche beim Flussspath den Entladungsvorgang einleiten.

5. Beim Rauriser und Wölsendorfer Flussspath lässt sich die Entladung durch Licht unter Verwendung des Exner'schen Electroskopes nachweisen.

6. Im Vacuum erlischt die Lichtempfindlichkeit des Minerals zugleich mit seinem electrischen Leitvermögen. Beim Contact mit (feuchter) Luft erlangt das Mineral seine Lichtempfindlichkeit wieder.

7. Benetzung mit Wasser vernichtet die Lichtempfindlichkeit nicht, setzt sie aber beträchtlich herab; dagegen wird sie dauernd zerstört durch Glühen des Minerals, das zugleich seine hohe Phosphorescenzfähigkeit verliert.

8. Eine Reihe anderer Mineralien, nämlich Kryolith, Schwerspath, Cölestin, Aragonit, Strontianit, Kalkspath, Feldspath, Granit zeigt ebenfalls deutliche Spuren lichtelectrischer Wirkung.

9. Die Annahme, dass das Vermögen durch Bestrahlung zu phosphoresciren, einen ungefähren Maassstab zur Beurtheilung der lichtelectrischen Wirksamkeit einer Substanz liefert, hat sich in vielen Fällen bewährt; die Ausnahmen

können vielleicht auf den Einfluss zurückgeführt werden, den das electrische Leitungsvermögen der belichteten Substanz auf die Electricitätszerstreuung von ihrer Oberfläche ausüben muss. Dies Zusammentreffen spricht für die von uns[1]) bei Gelegenheit der Versuche mit der Balmain'schen Farbe geäusserte Ansicht, dass vielleicht Vorgänge bei der lichtelectrischen Fntladung im Spiele sind, die mit Resonanzwirkungen verglichen werden können. Zu dieser Auffassung waren die Hrn. E. Wiedemann und H. Ebert[2]) schon vor uns auf andere Wege gelangt.

Wir werden durch die mitgetheilten Versuchsergebnisse zu der Schlussfolgerung genöthigt, dass von den aus mineralischen Stoffen gebildeten Oberflächentheilen der Erde, die ja, wie das positive Zeichen des Potentialgefälles der Luftelectricität beweist, mit negativer Electricität geladen sind, im Sonnenlichte eine lebhaftere Electricitätszerstreuung in die Atmosphäre erfolgt, als im Dunkeln. Es erscheint uns demnach eine directe electrische Einwirkung der Sonnenstrahlung auf den Erdkörper nachgewiesen und eine experimentelle Begründung der von den Hrn. v. Bezold[3]) und Arrhenius[4]) zuerst aufgestellten Lehre gegeben zu sein, nach welcher die Sonne auf die Erde nicht etwa durch electrostatische oder dynamische Fernewirkung (die auch theoretisch schwer verständlich sein würde), sondern durch Vermittlung der Lichtstrahlen electrische Kräfte ausübt. Wir hoffen demnächst an anderer Stelle, gestützt auf ein in zwei Jahren gesammeltes Material von Messungen der Intensität der brechbarsten Sonnenstrahlen und des atmosphärischen Potentialgefälles die hieraus sich ergebenden meteorologischen Folgerungen prüfen zu können.

Wolfenbüttel, im October 1891.

---

1) J. Elster und H. Geitel, Wied. Ann. **41.** p. 175.

2) E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. **33.** p. 263. 1888 und Wied. Ann. **35.** p. 259. 1888.

3) v. Bezold, Sitzungsber. der Berl. Akad. **36.** p. 905. 1888.

4) Arrhenius, Meteorol. Zeitschrift **5.** p. 297. 1888.

X. *Experimentaluntersuchungen über Potentialdifferenzen an den Berührungsflächen sehr verdünnter Lösungen; von W. Negbaur.*

Einleitung.

1. Die Lösung der Frage nach der Potentialdifferenz zwischen Salzlösungen ist von Hrn. von Helmholtz[1]) angebahnt worden. Die von ihm aufgestellte Theorie gestattet es, aus den Dampfspannungen und den Hittorf'schen Ueberführungszahlen die Potentialdifferenz von Ketten zu berechnen, welche aus zwei verschieden concentrirten Lösungen desselben Salzes und den Metallen dieser Salze als Electroden gebildet sind. Die Potentialdifferenz einer solchen Concentrationskette setzt sich aus drei Componenten zusammen, von denen zwei an den Electroden wirksam sind, die dritte an der Berührungsstelle der Lösungen selbst entsteht. Die Grösse der letzteren, welche uns hier hauptsächlich interessirt, kann aus der Formel nicht isolirt werden.

In neuerer Zeit ist es Hrn. W. Nernst[2]) gelungen, durch Einschränkung der Betrachtung auf sehr verdünnte Lösungen und Einführung des osmotischen Druckes die Theorie der Concentrationsketten zu vereinfachen und mit Hülfe der umkehrbaren Electroden einer experimentellen Bestätigung zugänglich zu machen. Die von ihm entwickelten Formeln erwiesen sich einerseits als identisch mit der von Helmholtz'schen Formel, gestatten aber andererseits eine Zerlegung der Summe der drei Potentialdifferenzen in die der Summe der beiden an den Electroden und die zwischen den Flüssigkeiten selbst auftretende Potentialdifferenz.

Herr M. Planck[3]) ist später unter zu Grundelegung der Nernst'schen Principien zu denselben Resultaten ge-

1) H. v. Helmholtz, Berl. Ber. vom 26. Nov. 1877.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 129. 1889.

3) M. Planck, Wied. Ann. 39. p. 161. 1890 und Wied. Ann. 40. p. 561. 1890.

gelangt und hat alsdann eine Theorie für den allgemeinen Fall zweier verschieden concentrirten Lösungen chemisch verschiedener binärer Electrolyte aufgestellt, jedoch ohne Berücksichtigung von Potentialdifferenzen, welche durch die Einführung der Electroden entstehen. Wird diese Theorie im Specialfall auf eine Concentrationskette angewandt, so ergibt sich wieder die zuerst von Nernst aufgestellte Formel für die Componenten zwischen den zwei Lösungen. Beide Theorien suchen die Ursache der Potentialdifferenz ausschliesslich in den Ionenbewegungen, gelten aber, da sie auf der Dissociationshypothese basiren, nur für sehr verdünnte Lösungen. Die von Helmholtz'schen Formeln sind auf ganz beliebige Concentrationen anwendbar. Immerhin schliesst die Planck'sche Theorie die beiden anderen, insofern nur verdünnte Lösungen in Betracht gezogen werden, als Specialfälle ein. Eine eingehende experimentelle Bestätigung der genannten Theorien ist bis jetzt nicht gegeben worden. Die wenigen Versuche, die Hr. Nernst selbst zu seiner Theorie angestellt hat, lassen keinen Schluss auf die allgemeine Gültigkeit seiner Formeln zu. Hier handelte es sich hauptsächlich darum, den allgemeinen Fall, die Planck'sche Theorie, einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

2. Zur Ermittelung von Potentialdifferenzen zwischen Flüssigkeiten kann man entweder:

a) vielgliedrige Ketten mit identischen Endgliedern benutzen oder

b) man senkt in die beiden Lösungen Metallelectroden, deren electromotorisches Verhalten gegen die Flüssigkeit bekannt ist. Die Planck'sche Theorie gibt selbst keine Anleitung zur Berechnung der Potentialdifferenzen an den Electroden. Man ist daher streng genommen auf Ketten der ersten Art angewiesen, doch lässt sich, wie wir später sehen werden, auch die zweite Anordnung unter Hinzuziehung der Nernst'schen Theorie verificiren.

Die Ketten der ersten Art haben den Nachtheil, dass nur bei Anwendung sehr verschieden concentrirter Lösungen relativ grosse electromotorische Kräfte auftreten. Dabei misst man in dieser Anordnung stets die Summe von

mindestens drei Potentialdifferenzen. Sind unter den angewandten Lösungen solche, deren Salze gleiches Anion oder Kation haben, so gehorchen diese ausserdem dem Spannungsgesetz (freilich vollständig nur bei gleicher Gesammtconcentration) und tragen daher nicht oder nur wenig zur electromotorischen Kraft der Kette bei.

Die zweigliedrigen Ketten mit Metallelectroden sind sehr inconstant; selbst Metalle, welche in grosser Reinheit dargestellt werden können, wie Silber, zeigen in ihrem electromotorischen Verhalten, besonders in sehr verdünnten Lösungen, Schwankungen, deren Ursachen bisher nur zum Theil ergründet sind.

Die Versuche von W. Nernst mit Quecksilberelectroden haben mich veranlasst in einem Vorversuche die Constanz der electromotorischen Kraft des Quecksilbers gegen Flüssigkeiten mit den Wirkungen der festen Metalle zu vergleichen. Hier hat sich gezeigt, dass das Quecksilber als Electrode den festen Metallen bei weitem überlegen ist. In der vollständigen Reinheit und Homogenität, mit welcher dasselbe hergestellt werden kann, findet dies seine Erklärung.

Es schien mir aber nicht gestattet, ohne eingehende experimentelle Prüfung die Potentialdifferenzen, welche an diesen flüssigen Electroden auftreten, in der von Nernst angegebenen Weise in Rechnung zu ziehen. Zuerst habe ich darum die wenigen Versuche von Nernst für einige Körperclassen vervollständigt; für andere hat sich gezeigt, dass diese Theorie mit der Erfahrung im Widerspruch steht. Immerhin ist für viele Combinationen die Uebereinstimmung eine so vollständige, dass die Benutzung der Quecksilberelectroden und der Nernst'schen Berechnungsweise für diese Salze, zur experimentellen Ermittelung derjenigen Werthe, die sich aus der Planck'schen Theorie berechnen lassen, gerechtfertigt ist. Die Abhandlung zerfällt somit in zwei Theile, von denen der erste die Beobachtungen an Concentrationsketten enthält, der zweite sich mit dem allgemeinen Fall zweier chemisch verschiedenen Lösungen beschäftigt.

3) Ich stelle zuerst die von mir benutzten Formen der Ketten kurz zusammen mit Angabe derjenigen Potentialdifferenzen, welche in jeder Combination zur Geltung kom-

men, speciellen Vorzügen der Combination, der Art der Berechnung und der Nummern der zugehörigen Tabellen. c bedeutet die Concentration der Lösung, n und m echte Brüche. Das von Nernst aufgestellte Superpositionsprincip sagt aus, dass die Potentialdifferenz eines Concentrationsstroms in verdünnten Lösungen von dem Concentrationsverhältniss c_2/c_1 abhängt.

a) Concentrationsketten:

1. $Hg \mid Hg_2Cl_2 \| c\,HCl \mid n.c\,HCl \| Hg_2Cl_2 \mid Hg$.

Gemessen in dieser Anordnung: HCl, KCl, NaCl, LiCl (Tabellen 1—4). Berechnung nach Nernst. Es kommt die electromotorische Kraft zwischen den zwei Lösungen zur Geltung, ausserdem die von den Ionengeschwindigkeiten unabhängigen Potentialdifferenzen an den Electroden.

2. $Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid c\,HCl \mid c\,HNO_3 \mid n.c\,HNO_3 \mid n.c\,HCl \| Hg_2Cl_2 \mid Hg$.

Gemessen die Salze: KNO_3, $NaNO_3$, $KClO_3$ und HNO_3. (Tabellen 5—8.) Nach dem Superpositionsprincip kommen nur die Kräfte: $c.HNO_3 \mid n.c.HNO_3$ und die Kräfte an den Electroden zur Geltung. Nach Nernst berechnet.

3. $Hg \mid HgSO_4 \| c\,CuSO_4 \mid n.c\,CuSO_4 \| HgSO_4 \mid Hg$.

Gemessen an: $MgSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, H_2SO_4, Na_2SO_4. (Tabelle 9). Berechnung nach Nernst. Die gesammtelectromotorische Kraft setzt sich aus denselben Componenten, wie bei 1. zusammen.

4. $Ag \mid c\,AgNO_3 \mid n.c\,AgNO_3 \mid Ag$.

Bestimmungen an: $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, Zn acet, $AgNO_3$. (Tabellen 10—13.) Das Uebrige wie bei 1.

b) Ketten von gleicher Gesammtconcentration:

1. $Hg \mid Hg_2Cl_2 \| c\,HCl \mid c\,NaCl \| Hg_2Cl_2 \mid Hg$.

Combination folgender Säuren und Salze: HCl, H_2SO_4, KCl, NaCl, $(NH_4)Cl$, LiCl, $BaCl_2$, $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $MgSO_4$, Zn acet. (Tabelle 14.) Berechnung nach Planck. Es tritt nur die electrom. Kraft zwischen den beiden Lösungen auf. Bei Einschaltung einer dritten Lösung erhalten sie die Form:

2) $Hg \mid Hg_2Cl_2 \| c\,HCl \mid c\,HNO_3 \mid c\,LiCl \| Hg_2Cl_2 \mid Hg$ (Tab. 15.)

c) Form der Kette für den allgemeinen Fall:

1. $Hg \mid Hg_2Cl_2 \| c\,HCl \mid n.c\,LiCl \| Hg_2Cl_2 \mid Hg$.

Die Potentialdifferenz zwischen den zwei Lösungen ist nach Planck berechnet, der osmotische Druck an den Electroden nach Nernst. Ausführliche Tabellen für HCl, KCl, NaCl, LiCl. (Tabellen 16—19.)

d) Flüssigkeitsketten von der Form:

1. $Hg \mid Hg_2Cl_2 \| n.c\,HCl \mid c\,KNO_3 \mid c\,HCl \| Hg_2Cl_2 \mid Hg$ und
2. $Hg \mid Hg_2Cl_2 \| c\,HCl \mid n.c\,HNO_3 \mid c\,NaCl \| Hg_2Cl_2 \mid Hg$

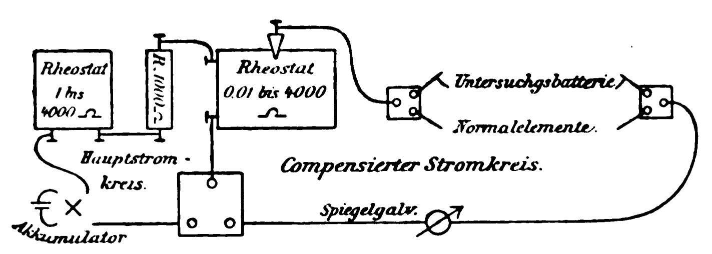
Ueber die Vortheile dieser Schaltungen siehe bei Tabelle 20. Berechnung nach Planck und Nernst.

3. $Hg \mid Hg_2Cl_2 \| c\,NaCl \mid n.c\,KNO_3 \mid m.c\,HNO_3 \mid c\,NaCl \| Hg_2Cl_2 \mid Hg$.

Diese Combination ergibt eine electromot. Kraft, die sich aus drei nach Planck zu berechnenden Potentialdifferenzen zusammensetzt. Da die Endglieder identisch sind, ist diese Anordnung unabhängig von den Electroden, somit unabhängig von der Nernst'schen Theorie. Die Ketten haben den oben bemerkten Nachtheil, dass sie nur bei sehr grossen Concentrationsunterschieden messbare Potentialdifferenzen ergeben. (Tabelle 22.)

Methode und Material.

Auf Vorschlag von Hrn. Prof. Braun habe ich mit sehr gutem Erfolg eine galvanometrische Compensationsmethode angewandt (siehe Figur).



Zum Compensiren wurden ein Accumulator benutzt. Den gemeinsamen Theil der beiden Stromkreise bildete ein grosser Rheostat von Hartmann und Braun von 0,1 bis 4000 Ohm. In den Hauptstromkreis waren dauernd 20,000 Ohm eingeschaltet, ausserdem ein zweiter Rheostat,

welcher gestattete den Gesammtwiderstand des Hauptstromkreises constant zu erhalten. Der stromlose Zustand des compensirten Stromkreises wurde an einem empfindlichen Wiedemann'schen Spiegelgalvanometer beobachtet. Die unbekannten electromotorischen Kräfte, welche mit derjenigen eines Latimer-Clark-Normalelements verglichen wurden, verhalten sich in dieser Anordnung, wie die Widerstände im gemeinsamen Theil der Stromkreise. Zur Controle der Constanten, d. h. desjenigen Widerstands im grossen Rheostaten, bei welchem das Normalelement compensirt war, wurden jedesmal zwei kleine Latimer-Clark-Elemente neu hergestellt und compensirt. Erst wenn die Einstellung mit diesen gemacht war, wurde auf das Normalelement umgeschaltet. In ähnlicher Weise wurde bei der Beobachtung der untersuchten Flüssigkeiten verfahren. Es wurden stets zwei Ketten von derselben Zusammensetzung gleichzeitig hergestellt. War mit der einen die Einstellung vollzogen, so wurde auf die zweite umgeschaltet, und die Messung nur als gültig angenommen, wenn der Werth der zweiten Kette nur wenig von demjenigen der ersten verschieden war. Auf diese Weise ist sowohl im Normalelement, wie in der untersuchten Combination ein Stromstoss vermieden.

Die electromotorischen Kräfte der untersuchten Ketten sind durch Einfluss der Temperatur, Oberflächenveränderungen u. s. w. beträchtlichen Schwankungen unterworfen, sodass die Ermittelung des absoluten Werthes jeden Augenblick ohne Rechnung möglich sein muss. Dies wurde in folgender Weise erreicht. Durch Schwächung resp. Verstärkung des Accumulatorenstromes kann man der Constanten der Messmethode jeden beliebigen Werth beilegen. Ich habe einen derartigen Werth der Constanten ausgewählt, bei welchem die in dem gemeinsamen Theile der beiden Stromkreise, also in dem grossen Rheostaten gezogene Anzahl Ohm nach Division mit zehn den Werth der unbekannten Potentialdifferenz in Millivolt ergab. Nur bei den sehr constanten Concentrationsketten von HCl, NaCl, LiCl habe ich noch die zehntel Ohm berücksichtigt. Die Potentialdifferenzen der Flüssigkeitsketten wurden im Verlauf einer Stunde 4 bis 5 Mal gemessen. Während die hierbei erhal-

tenen Werthe für Concentrationsketten um höchstens 2 Proc. unter einander differirten (für die Gruppe HCl, $NaCl$, KCl, $LiCl$ kaum $^1/_2$ Proc.), zeigten sich bei Gegeneinanderschaltung von verschieden concentrirten Lösungen chemisch verschiedener Salze, beträchtliche Abweichungen von 5 Proc. und mehr. Besonders bei sehr grossen Concentrationsunterschieden nahm die electromotorische Kraft der Kette meist rasch ab. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass diese Abnahme eine continuirliche, zog ich den Anfangswerth, also den höchsten gemessenen Werth der Potentialdifferenz in Rechnung. Die in den Tabellen angegebenen Werthe sind Mittelwerthe von mehreren zu verschiedenen Zeiten untersuchten Ketten. Bei vielen Ketten lässt sich die Temperatur kaum längere Zeit vollständig constant halten. Da eine Correctur in dieser Hinsicht mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist, habe ich es vorgezogen, die Beobachtungen an Ketten, an denen die Temperaturschwankungen beträchtlich waren, gänzlich zu verwerfen.

Die Flüssigkeiten wurden in den von Nernst angegebenen Gefässen gegeneinandergeschaltet. Die von Nernst gemachten Angaben zum Arbeiten mit Quecksilberelectroden sind vollständig ausreichend. Beiläufig erwähnt sei, dass ein Ausspülen und Durchtränken des unlöslichen Salzes mit der betreffenden Lösung vor dem Versuch günstig auf die Constanz der Potentialdifferenz einwirkt. Die Reinheit des Materials war in genügendem Maasse vorhanden. Bei Herstellung der Lösungen und Verdünnungen waren mir die ausführlichen Angaben von Hrn. F. Kohlrausch[1]), an die ich mich ausschliesslich gehalten habe, von grossem Nutzen. Die specifischen Gewichte sind mit den Werthen der Gerlach'schen Tabellen verglichen worden.

Beobachtungen an Concentrationsketten.

Die Messungen sind bei 18° ausgeführt. Für das Verhältniss der Concentrationen $k = c_2 / c_1$ ist dasjenige der Leitungsvermögen eingeführt[2]). Mit anderen Worten, es ist k

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26.** p. 172. 1885.

2) Siehe W. Nernst, l. c. p. 144.

multiplicirt mit dem Dissociationsgrad λ/λ_∞ aus dem Grunde in Rechnung gezogen, weil die Anzahl activer Ionen mit wachsenden Concentration zu Gunsten electromotorisch unwirksamer Molecüle abnimmt. Die Leitungsvermögen sind aus den Kohlrausch'schen Tabellen[1]) entnommen. Alle drei Rubriken der folgenden Tabellen enthalten die Werthe der electromotorischen Kräfte in Volt. Die Lösungen befinden sich zwischen Electroden von Quecksilber, die mit Calomel depolarisirt sind. Die positive Stromrichtung gilt für alle Ketten der Tabellen 1—8, wie es die Theorie verlangt von der concentrirten zur verdünnten Lösung.

1. Gruppe: HCl, KCl, NaCl, LiCl.

Tabelle 1.
HCl

k	*E* ber. uncorr.	*E* ber. corr.	*E* beobachtet
2	0,0289	0,0286	0,0272
5	0,0672	0,0662	0,0660
10	0,0960	0,0935	0,0926
50	0,1628	0,1592	0,1502
100	0,1920	0,1880	0,1820
1000	0,2880	0,2620	0,2390

Tabelle 2.
KCl

k	*E* ber. uncorr.	*E* ber. corr.	*E* beobachtet
2	0,0169	0,0166	0,0165
5	0,0395	0,0384	0,0390
10	0,0565	0,0542	0,0535
50	0,0960	0,0931	0,0918
100	0,1130	0,1070	0,1090
1000	0,1695	0,1460	0,1250

Tabelle 3.
NaCl

k	*E* ber. uncorr.	*E* ber. corr.	*E* beobachtet
2	0,0129	0,0127	0,0130
5	0,0300	0,0292	0,0290
10	0,0429	0,0409	0,0405
50	0,0729	0,0701	0,0686
100	0,0858	0,0808	0,0765
1000	0,1287	0,1086	0,0898

Tabelle 4.
LiCl

k	*E* ber. uncorr.	*E* ber. corr.	*E* beobachtet
2	0,0107	0,0105	0,0100
5	0,0249	0,0244	0,0255
10	0,0358	0,0340	0,0345
50	0,0606	0,0582	0,0566
100	0,0712	0,0663	0,0636
1000	0,1068	0,0861	0,0845

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 195. 196.

2. Gruppe: HNO_3, KNO_3, $NaNO_3$, $KClO_3$.

Electroden und Stromrichtung wie bei der 1. Gruppe.

Tabelle 5.

$HCl|HNO_3|HNO_3|HCl$
HNO_3

k	*E* ber. uncorr.	*E* ber. corr.	*E* beobachtet
2	0,0296	0,0293	0,0295
5	0,0687	0,0676	0,0666
10	0,0984	0,0958	0,0909
50	0,1670	0,1631	0,1581
100	0,1968	0,1920	0,1851
1000	0,2952	0,2680	0,2220

Tabelle 6.

$KCl|KNO_3|KNO_3|KCl$
KNO_3

k	*E* ber. uncorr.	*E* ber. corr.	*E* beobachtet
2	0,0180	0,0178	0,0160
5	0,0419	0,0411	0,0405
10	0,0600	0,0577	0,0566
50	0,1020	0,0990	0,0925
100	0,1200	0,1140	0,1111
1000	0,1800	0,1175	0,1490

Tabelle 7.

$KCl|KClO_3|KClO_3|KCl$
$KClO_3$

k	*E* ber. uncorr.	*E* ber. corr.	*E* beobachtet
2	0,0195	0,0193	0,0202
5	0,0445	0,0438	0,0402
10	0,0638	0,0615	0,0600
50	0,1085	0,1050	0,1009
100	0,1276	0,1210	0,1140
1000	0,1914	0,1695	0,1480

Tabelle 8.

$NaCl|NaNO_3|NaNO_3|NaCl$
$NaNO_3$

k	*E* ber. uncorr.	*E* ber. corr.	*E* beobachtet
2	0,0139	0,0137	0,0140
5	0,0323	0,0318	0,0311
10	0,04625	0,0442	0,0420
50	0,0785	0,0765	0,0760
100	0,0925	0,0870	0,0770
1000	0,1387	0,1185	0,0991

3. Gruppe: $MgSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, H_2SO_4, Na_2SO_4.

Electroden: Quecksilber mit $HgSO_4$ depolarisirt. Stromrichtung: Mit Ausnahme der H_2SO_4 geht der positive Strom in allen Fällen von der verdünnten zur concentrirten Lösung.

Tabelle 9.

k	$MgSO_4$	$CuSO_4$	$ZnSO_4$	H_2SO_4	Na_2SO_4
2	—	—	—	—	—
5	0,0320	0,0260	0,0262	0,0071	0,0158
10	0,0461	0,0402	0,0415	0,0102	0,0245
50	0,0750	0,0652	0,0650	—	—
100	0,0900	0,0775	0,0830	0,0205	0,0484
1000	0,1210	0,1180	0,1210	0,0298	0,0690

Da die beobachtete Stromrichtung nicht mit der berechneten übereinstimmt, sind hier die nach Nernst berechneten Werthe nicht mit aufgeführt.

4. Gruppe: $ZnCl_2$, $ZnSO_4$, $Zn(C_2H_3O_2)_2$, $AgNO_3$.

Tabelle 10, 11, 12; Electroden: Amalgamirtes Zink; Tabelle 13; Electroden: Silberstäbchen. Sromrichtung: In allen Fällen von der verdünnten zur concentrirten Lösung, wie es die Theorie verlangt. Kleine Erschütterungen beeinflussen diese Ketten in hohem Maasse.

Tabelle 10.

$ZnCl_2$

k	*E* ber. uncorr.	*E* ber. corr.	*E* beobachtet
2	0,0126	0,0122	—
5	0,0295	0,0280	0,02608
10	0,0422	0,0391	0,0370
50	0,0718	0,0637	—
100	0,0844	0,0758	0,0721
1000	0,1266	0,1140	0,1101

Tabelle 11.

$ZnSO_4$

k	*E* ber. uncorr.	*E* ber. corr.	*E* beobachtet
2	0,0112	0,0106	—
5	0,0262	0,0225	0,0170
10	0,0374	0,0298	0,0269
50	0,0634	0,0443	0,0353
100	0,0748	0,0500	0,0484
1000	0,1122	0,0760	0,0710

Tabelle 12.

$Zn(C_2H_3O_2)_2$

k	*E* ber. uncorr.	*E* ber. corr.	*E* beobachtet
2	0,0092	—	—
5	0,0209	—	0,0170
10	0,0301	—	0,0245
50	0,0521	—	0,0380
100	0,0602	—	0,0500
1000	0,0903	—	0,0721

Tabelle 13.

$AgNO_3$

k	*E* ber. uncorr.	*E* ber. corr.	*E* beobachtet
2	0,0183	0,0177	0,018
5	0,0426	0,0410	0,0400
10	0,0612	0,0579	0,0562
50	0,1035	0,0950	0,0885
100	0,1224	0,1120	0,1040
1000	0,1836	0,1420	0,1400

Ergebnisse.

Für die Chloride und Nitrate ergeben die Tabellen 1—8 eine recht gute Uebereinstimmung der gemessenen und nach Nernst berechneten Werthe. (Die geringen Abweichungen nehmen mit wachsendem Concentrationsverhältniss zu. Mit der Verdünnung 0,001 Normal ist oft schon eine vielprocentische Abweichung verbunden, wie wir aber später sehen werden, wachsen bei noch grösseren Verdünnungen von zum Beispiel 0,0001 Normallösung die Potentialdifferenzen überhaupt nicht weiter an.) Die Tabellen 5—8 bestätigen zu gleicher Zeit das Superpositionsprincip für Chloride und Nitrate. Die Constanz der Werthe wird durch die Länge dieser Ketten ungünstig beeinflusst. Die vierte Gruppe zeigt ebenso eine hinreichende Uebereinstimmung. Die

Werthe derselben können auch nach der Theorie des Hrn. von Helmholtz ermittelt werden. Die electromotorische Kraft der Zinkchloridkette war bedeutenden Schwankungen unterworfen. Auch die Constanz der andern Ketten war geringer als bei allen übrigen Gruppen. (Die hier verwendete Kettencombination kommt im weitern Verlauf der Untersuchung nicht mehr zur Anwendung.) Die Substanzen der dritten Gruppe geben bis auf die Schwefelsäurekette eine der Theorie entgegengesetzte Stromrichtung. Da jedoch auch die absoluten Werthe der Schwefelsäurekette von der Theorie abweichen, habe ich dieselben mit in Tabelle 9 aufgenommen. Hier sei nur bemerkt, dass zu dem beobachteten Werth 0,0102 Volt (Tabelle 9) der nach Nernst berechnete (corrigirte) Werth 0,0395 Volt gehört.

Die Nernst'sche Theorie unterscheidet streng zwischen Electroden die bezüglich des Kations und solchen die bezüglich des Anions umkehrbar sind. Das äussere Merkzeichen der bezüglichen Ketten ist die verschiedene Stromrichtung. In den bezüglich des Anions umkehrbaren Combinationen, mit denen wir es hier zu thun haben, wirkt der osmotische Druck an den Electroden stets im Sinne eines Stromes von der concentrirten zur verdünnten Lösung. Die Componente, die Potentialdifferenz zwischen den zwei Lösungen, verstärkt jedoch nur die Gesammtkraft, wenn die Geschwindigkeit des Kations grösser wie diejenige des Anions ist, sie schwächt dieselbe, wenn in umgekehrter Weise das Anion schneller wandert, als das Kation. Im Grenzfalle, wenn die Geschwindigkeit des Kations $= o$ ist, würde auch die Potentialdifferenz der Kette $= o$ sein. Die Theorie schliesst somit die Möglichkeit einer Stromrichtung von der verdünnten zur concentrirten Lösung, wie wir sie an den Salzen der Gruppe 3 constatirt haben, aus. Ein Versuch, diese Abweichung im Sinne der Theorie zu erklären, ist daher nicht ausführbar.

Die Nernst'sche Theorie ergibt also für die Concentrationsströme der Cloride und Nitrate den Thatsachen entsprechende Werthe. Die Ketten, welche analog den Calomelketten mit $HgSO_4$ depolarisirt sind, zeigen eine der Theorie entgegengesetzte Stromrichtung.

Auswerthung der Formel für die Potentialdifferenz aus der Planck'schen Theorie.

Nach Planck ergibt sich die Potentialdifferenz zwischen zwei verschieden concentrirten, chemisch verschiedenen Lösungen (mit der Bedingung, dass alle Ionen gleichwerthig, in unserem Falle einwerthig sind) aus der Formel:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon} . \lg \xi, \tag{1}$$

in welcher R den osmotischen Druck, ε die electrische Ladung eines einwerthigen positiven Ions bedeutet (also eine Constante) und ξ aus der Gleichung:

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\lg \frac{c_2}{c_1} - \lg \xi}{\lg \frac{c_2}{c_1} + \lg \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1}, \tag{2}$$

zu berechnen ist. In dieser sind:

c_2 und c_1 die Concentrationen der sich berührenden Lösungen.

$U_2 = u_2 c_2$, $U_1 = u_1 c_1$; und hier u_2, u_1 die Geschwindigkeiten der positiven Ionen.

$V_2 = v_2 c_2$, $V_1 = v_1 c_1$; und hier v_2, v_1 die Geschwindigkeiten der negativen Ionen.

Ich versuchte zuerst die Auflösung dieser in ξ transcendenten Gleichung durch graphische Darstellung, doch mit geringem Erfolg. Auf Vorschlag des Hrn. Prof. Planck habe ich alsdann eine Nährungsmethode angewandt, die genügend genaue Resultate ergab.

Bei den Berechnungen der Potentialdifferenzen von Concentrationsströmen musste selbst bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen stets noch eine Correction vorgenommen werden, die oft 4 Proc. und mehr betrug. Die Verdünnungen bis zu welchen wir gehen können, entsprechen noch nicht den Anforderungen der idealen Lösungen und so ist es hier wieder nothwendig, den Dissociationsgrad der Concentrationen c_2 und c_1 zu berücksichtigen. Im Voraus ist jedoch schon ersichtlich, dass die Correction bei zwei chemisch verschiedenen Lösungen bei weitem nicht die Grösse von 4 Proc. erreichen kann, weil die verschiedenen Salze in Bezug auf

ihre eigene Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (bei $\lambda\infty$) in fast gleichem Maasse fortschreiten, somit eigentlich das Verhältniss der Leitfähigkeiten $\lambda\infty$ in Betracht kommt. Immerhin musste die Correction der Verständlichkeit halber durchgeführt werden.

Ich hätte sogleich die Concentrationen mit ihrem Dissociationsgrad multiplicirt in Gleichung (2) einführen können; alsdann wären die ermittelten ξ Werthe ohne allgemeine Gültigkeit gewesen, indem sie sich auf die von mir im speciellen angewandten Concentrationen beziehen. Da es ferner von Interese ist, die Grösse der Correctionen zu kennen, so habe ich die ξ Werthe für ideale Lösungen aus Gleichung (2) berechnet, und die Correctionen aus meinen Curvenconstructionen in folgender Weise ermittelt.

Bedenkt man, dass für kleine Concentrationsunterschiede die Correction sehr klein ist, dass ferner mit zunehmendem Concentrationsunterschiede die linke Seite der Gleichung

$$(3) \qquad \frac{\lg \frac{c_2}{c_1} - \lg \xi}{\lg \frac{c_2}{c_1} + \lg \xi} \cdot \frac{\xi\, c_2 - c_1}{c_2 - \xi\, c_1} = \eta$$

sich dem Grenzwerth $+\xi$ schnell nähert, so ist ersichtlich, dass für die Correction statt Gleichung (2) gesetzt werden darf:

$$(4) \qquad \frac{\xi\, u_2\, c_2 - v_1\, c_1}{v_2\, c_2 - \xi\, v_1\, c_1} = \eta.$$

Führen wir in dieser Gleichung für c_2 und c_1 die corrigirten Werthe c_1' und c_2' ein so lautet (4) nun:

$$(5) \qquad \xi\, u_2\, c_2' - u_1\, c_1' = \eta\, (v_2\, c'_2 - \xi\, v_1\, c_1').$$

Bedeutet: n die Anzahl der electromotorisch wirksamen Ionen, m die Anzahl der nicht dissociirten Molekeln, λ_1, λ_2, $\lambda\infty$ die bezüglichen Leitungsvermögen, so verhält sich:

$$\frac{c_1'}{c_1} = \frac{n}{n+m} = \frac{\lambda_1}{\lambda_1\,\infty}; \text{ also } c_1' = \frac{\lambda_1}{\lambda_1\,\infty} \cdot c_1; \text{ ebenso } c_2' = \frac{\lambda_2}{\lambda_2\,\infty} \cdot c_2.$$

Durch Substitution geht (5) dann über in:

$$(6) \quad \xi\, u_2 \cdot \frac{\lambda_2}{\lambda_2\,\infty} \cdot c_2 - u_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_1\,\infty} \cdot c_1 = \eta\, (v_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_2\,\infty}\, c_2 - \xi\, v_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_1\,\infty} \cdot c_1).$$

Diese Gleichung enthält die corrigirten Werthe von ξ für ein bekanntes η.

Ist aus den für die idealen Lösungen construirten Curven für ein bestimmtes Concentrationsverhältniss $c_2/c_1 = k$ der zu ξ gehörige Werth η entnommen, so sind diese ξ und η durch Gleichung (4) verbunden. Setzt man η in Gleichung (6) ein und ermittelt aus dieser ξ, so hat man mit Hülfe der Gleichung (1) denjenigen Werth der Potentialdifferenz, welcher mit der Erfahrung verglichen werden kann.

Beobachtungen an Flüssigkeitsketten mit chemisch verschiedenen Salzen.

Wir beginnen mit dem Specialfall der gleichen Gesammtconcentration, für welchen die Gleichung (1) die vereinfachte Gestalt annimmt:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon} \cdot \lg \frac{u_1 + v_2}{v_1 + u_2}. \tag{7}$$

Hier kommen die in der Einleitung unter b) angeführten Ketten zur Anwendung. Die Hg Electroden sind überall in den Tabellen weggelassen.

Tabelle 14 und 15.

Potentialdifferenzen zwischen $^1/_{10}$ Normallösungen. In allen Ketten floss der Strom von der erstgenannten Lösung zur zweiten, in Ketten mit Quecksilberelectroden umspült diejenige Lösung den negativen Pol der Kette, deren Kation die grössere Geschwindigkeit besitzt, bei Ketten, deren Electroden feste Metalle sind (die drei letzten Beobachtungen in Tabelle 14), gibt die Geschwindigkeit des Anions den Ausschlag.

Tabelle 14.

Electroden: Hg, Hg_2Cl_2.

	beobachtet	berechnet
$HCl \mid KCl$ $\longrightarrow$	0,0280	0,0282
$HCl \mid NaCl$ $\longrightarrow$	0,0333	0,0334
$HCl \mid (NH_4)Cl$ $\longrightarrow$	0,0290	0,0295
$HCl \mid LiCl$ $\longrightarrow$	0,0358	0,0358

	beobachtet	berechnet
KCl | NaCl →	0,0050	0,0062
KCl | LiCl →	0,0075	0,0087
NaCl | LiCl →	0,0024	0,0024
$BaCl_2$ | $ZnCl_2$ →	0,0014	0,00145

Electroden: Hg, $HgSO_4$.

$ZnSO_4$ | $CuSO_4$ →	stromlos	stromlos
H_2SO_4 | Na_2SO_4	0,0155	0,0152
H_2SO_4 | $ZnSO_4$	0,0152	0,0162
H_2SO_4 | $CuSO_4$	0,0145	0,0162
H_2SO_4 | $MgSO_4$	0,0180	0,0156

Electrode: amalgam. Zink.

	beobachtet
$ZnCl_2$ | $ZnSO_4$	0,0342
$ZnCl_2$ | $Zn(C_2H_3O_2)_2$	0,0302
$Zn(C_2H_3O_2)_2$ | $ZnSO_4$	0,0065

Tabelle 15.

	beobachtet	berechnet
HCl | HNO_3 | LiCl ← →	0,0370	0,0371
HCl | KNO_3 | NaCl → →	0,0350	0,0355
NaCl | KNO_3 | LiCl ← →	0,0026	0,0028
HCl | $KClO_3$ | KCl → →	0,0360	0,0368
HCl | HNO_3 | $KClO_3$ | NaCl ← → →	0,0375	0,0370
KCl | HCl | KNO_3 | NaCl ← → →	0,0070	0,0073
H_2SO_4 | $ZnCl_2$ | Na_2SO_4 → ←	0,0130	0,0151

Die totale Uebereinstimmung der beobachteten und berechneten Werthe, sowie die Constanz dieser Ketten hat mich veranlasst, die Gültigkeit der Formel für stärker concentrirte Lösungen zu prüfen. Die wenigen Versuche, die ich in dieser Hinsicht angestellt habe, liessen mich jedoch bis jetzt zu keinem Resultat kommen. Es ergab sich z. B. bei Gegeneinanderschaltung einer 26%igen Chlornatriumlösung gegen eine äquivalente Chlorwasserstoffsäure die Potentialdifferenz von 0,0289 Volt statt der berechneten 0,0333 Volt.

Die folgenden Ketten bedürfen einer etwas abgeänderten Correction. Bei den Concentrationsströmen setzten wir zur Berechnung statt $C.\lg\frac{c_2}{c_1}$ den Ausdruck $C.\lg\frac{c_2}{c_1}\cdot\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$, wo λ

die Leitungsvermögen bei den betreffenden Concentrationen bedeuten. Sind die Endglieder aber chemisch verschieden, so kommt ein osmotischer Druck an den Electroden zur Geltung von der Grösse $C\left(\lg c_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_2 \infty} - \lg c_1 \frac{\lambda_1}{\lambda_1 \infty}\right)$. Die Correction ist nicht bedeutend.

Setzt man dreigliedrige Ketten zusammen, in der Weise, dass zwischen zwei Lösungen ein Concentrationsstrom entsteht, die beiden anderen äquivalente Lösungen chemisch verschiedener Salze sind, so erhält man paarweise zusammengehörige Ketten mit identischen Endgliedern. Die Ketten eines solchen Paares unterscheiden sich nur durch die beiden Mittelglieder. Einige Beispiele folgen weiter unten. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden gleich concentrirten Lösungen sind in beiden Ketten nach dem Superpositionsprincip gleich, ausserdem gleich gerichtet, und können nach Formel 7 berechnet werden. Dagegen sind die zwei Concentrationsströme, welche nach Nernst berechnet werden können, an Grösse verschieden, somit müssen auch die Potentialdifferenzen der beiden Ketten verschiedene Werthe ergeben, die ich als Grenzwerthe bezeichnen will.

Die Berechnung stimmt mit der Beobachtung überein.

		berechnet	beobachtet
0,1 HCl | 0,01 HCl | 0,01 NaCl	=	0,1286	0,1280
0,1 HCl | 0,1 NaCl | 0,01 NaCl	=	0,0732	0,0727
0,1 HCl | 0,01 HCl | 0,01 LiCl	=	0,1308	0,1309
0,1 HCl | 0,1 LiCl | 0,01 LiCl	=	0,0698	0,0702

Schaltet man in diesen Combinationen das Mittelglied aus, so gehen die zwei zusammengehörigen Ketten in eine identische über, welche den allgemeinsten Fall einer Flüssigkeitskette mit zwei verschieden concentrirten chemisch verschiedenen Lösungen repräsentirt. Für die Potentialdifferenz solcher zweigliedriger Ketten der allgemeinsten Form hat sich folgende Gesetzmässigkeit ergeben:

Die Potentialdifferenz chemisch verschiedener Lösungen von beliebiger Concentration liegt stets innerhalb der beiden Grenzwerthe, welche sich ergeben, wenn man in die Kette zwei Mittelglieder einschaltet, in der Weise, dass je ein Concentrationsstrom und eine Potentialdifferenz zwischen gleich concentrirten Lösungen entsteht.

Die ausführlichen Messungen an einigen Ketten, welche den allgemeinen Fall verificiren, sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben. Die erste Spalte gibt die angewandten Concentrationen an, die zweite, die aus der Planck'schen Theorie berechnete Potentialdifferenz $\varphi_2 - \varphi_1$, die dritte, dieselbe Grösse mit Berücksichtigung des Dissociationsgrades und der kleinen Abweichungen von der Temperatur 18°. Die vierte Columne enthält die nach Nernst berechneten osmotischen Druckgrössen, die bereits auf die oben angegebene Weise corrigirt sind. Die fünfte Columne gibt die Summen der Werthe aus den Columnen drei plus vier, die letzte endlich die direct beobachteten electromotorischen Kräfte der Ketten. Der positive Strom fliesst im Allgemeinen von der erstgenannten Lösung zur zweiten, im Gegenfalle ist den Werthen ein — vorgesetzt.

Tabellen 16—19.

HCl | LiCl.

Concentration HCl | LiCl	$\frac{R}{\varepsilon} . \lg \xi$	Derselbe Werth corrigirt	Osmot. Druck corrigirt	E berechnet	E beobachtet
0,001 : 0,1	0,04523	0,0452	— 0,1160	— 0,0708	— 0,0725
0,01 : 0,1	0,03074	0,0307	— 0,0564	— 0,0257	— 0,0222
0,1 : 0,1	0,0358	—	—	0,0358	0,0352
0,1 : 0,05	0,04126	0,0411	0,0196	0,0607	0,0581
0,1 : 0,02	0,05012	0,0501	0,0410	0,0911	0,0905
0,1 : 0,01	0,05743	0,05801	0,0582	0,1162	0,1181
0,1 : 0,002	0,09808	0,0981	0,0975	0,1956	0,1900
0,1 : 0,001	0,1154	0,1140	0,1142	0,2282	0,2209
0,1 : 0,0001	0,1731	0,1710	0,1700	0,3410	0,3208
1,0 : 0,0001	0,2308	0,2300	0,2260	0,4560	0,4120

HCl | NaCl.

Concentration HCl NaCl	$\frac{R}{\varepsilon} . \lg \xi$	Derselbe Werth corrigirt	Osmot. Druck corrigirt	E berechnet	E beobachtet
0,1 : 0,1	0,0334	—	—	0,0334	0,0330
0,1 : 0,05	0,039305	0,0398	0,0182	0,0580	0,0572
0,1 : 0,02	0,048465	0,0485	0,0400	0,0885	0,0871
0,1 : 0,01	0,05615	0,0575	0,0570	0,1155	0,1169
0,1 : 0,002	0,09802	0,0980	0,0975	0,1955	0,1820
0,1 : 0,001	0,1152	0,1142	0,1102	0,2244	0,2190
0,1 : 0,0001	0,1729	0,1700	0,1706	0,3406	0,3285
1,0 : 0,0001	0,2307	0,2300	0,2260	0,4560	0,4000

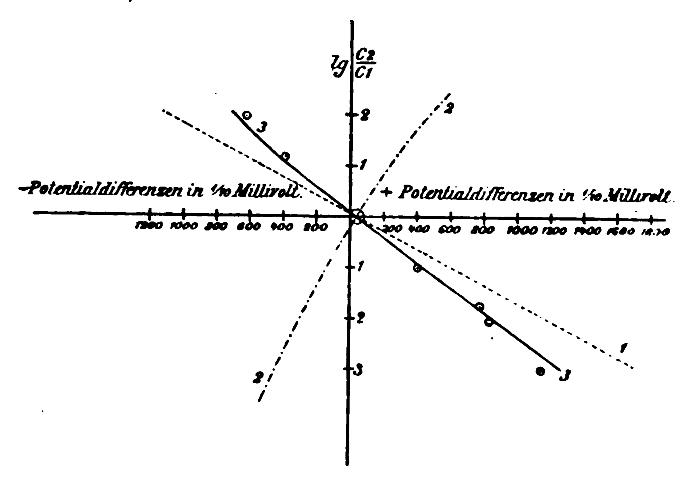
KCl | LiCl.

Concentration KCl | LiCl	$\frac{R}{\varepsilon} \cdot \lg \xi$	Derselbe Werth corrigirt	Osmot. Druck corrigirt	*E* berechnet	*E* beobachtet
0,001 : 0,1	0,04450	0,0451	— 0,1150	— 0,0699	— 0,0722
0,01 : 0,1	0,02344	0,0224	— 0,0570	— 0,0346	— 0,0350
0,1 : 0,1	0,0077	0,0072	—	0,0072	0,0075
0,1 : 0,01	0,00063	0,0006	0,0577	0,0583	0,0574
0,1 : 0,002	— 0,001365	— 0,0014	0,0970	0,0956	0,0920
0,1 : 0,001	— 0,00187	— 0,0019	0,1140	0,1121	0,1102
0,1 : 0,0001	— 0,00323	— 0,0032	0,1710	0,1678	0,1520

NaCl | LiCl.

Concentration NaCl | LiCl	$\frac{R}{\varepsilon} \cdot \lg \xi$	Derselbe Werth corrigirt	Osmot. Druck corrigirt	*E* berechnet	*E* beobachtet
0,001 : 0,1	0,04410	0,0444	— 0,1182	— 0,0688	— 0,0655
0,01 : 0,1	0,02110	0,0211	— 0,0564	— 0,0353	— 0,0350
0,1 : 0,1	0,0024	0,0026	—	0,0026	0,0024
0,1 : 0,01	— 0,01436	— 0,0150	0,0580	0,0430	0,0418
0,1 : 0,002	— 0,02506	— 0,0251	0,0989	0,0738	0,0752
0,1 : 0,001	— 0,02966	— 0,0297	0,1154	0,0857	0,0824
0,1 : 0,0001	— 0,04427	— 0,0442	0,1698	0,1256	0,1120

Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung muss als eine gute bezeichnet werden. Man erkennt aus den Tabellen, dass die Verschiedenheit des Kations der bei-



den Lösungen hauptsächlich in der Nähe des Concentrationsverhältnisses 1 zur Geltung kommt, mit wachsendem Concentrationsunterschied aber nicht mehr die Geschwindigkeit

der Ionen ausschlaggebend ist, sondern die Anzahl derselben, wir es also in der Hauptsache wieder mit einem Concentrationsstrom zu thun haben. In beistehender Skizze sind die Werthe der Columnen 3, 4, 5 aus Tabelle 19 in ein Coordinatensystem eingetragen, in welchem die Abscissen Potentialdifferenzen, die Ordinaten die Logarithmen aus dem Concentrationsverhältniss bedeuten. Die — — — Curve 1 für die osmotischen Druckgrössen wird dann eine Gerade und ergibt mit der . — . — Curve 2, welche die Potentialdifferenzen an der Berührungsschicht angibt, die Resultirende, Curve 3. Diese stellt also die für die Enden der Kette berechneten Potentialdifferenzen dar; die beobachteten Werthe sind mit einem ⊙ umgeben eingezeichnet und weichen nur für grosse Concentrationsunterschiede beträchtlich von der berechneten Curve ab.

Gegen die Richtigkeit dieser Erklärungen der beobachteten Werthe könnten die Einwände erhoben werden, einmal dass *chemisch verschiedene* Endglieder in verschiedener Weise auf die Electroden einwirken könnten, ferner dass bei *verschieden concentrirten* Endgliedern der osmotische Druck an den Electroden doch nicht so zum Ausdruck komme, wie er sich aus der Nernst'schen Theorie berechnen lasse.

Die im folgenden wiedergegebenen Beobachtungen an Ketten, bei welchen die Möglichkeit solcher Uebelstände ausgeschlossen war, lassen diese Einwände als unbegründet erscheinen.

Eine ungleiche chemische Einwirkung auf die Electroden ist ausgeschlossen bei Ketten von der Form d, 1 (siehe Einleitung). Beispiele:

Tabellen 20—22.

Ketten:	Potentialdifferenz	
	berechnet	beobachtet
0,1 KCl | 0,01 LiCl | 0,001 KCl (→ →)	0,1384 →	0,1230 →
0,1 KCl | 0,1 HNO_3 | 0,001 KCl (← →)	0,2004 →	0,1790 →
0,1 LiCl | 0,1 HNO_3 | 0,001 LiCl (← →)	0,1918 →	0,1900 →
0,1 NaCl | 0,1 HNO_3 | 0,001 KNO_3 | 0,001 NaCl (← → →)	0,2011 →	0,1820 →

Der Einfluss der verschiedenen Concentration ist vermieden in den folgenden Ketten (siehe Einleitung d, 2)

Ketten:	Potentialdifferenz	
	berechret	beobachtet
$0{,}1\ KCl \mid 0{,}01\ LiCl \mid 0{,}1\ NaCl$ → ←	0,0138 ←	0,0132 ←
$0{,}1\ HCl \mid 0{,}001\ LiCl \mid 0{,}1\ NaCl$ → →	0,1437 →	0,1444 →
$0{,}001\ KCl \mid 0{,}1\ HNO_3 \mid 0{,}001\ LiCl$ ← →	0,0000 →	0,0011 →
$0{,}01\ HCl \mid 0{,}1\ KNO_3 \mid 0{,}01\ NaCl$ → →	0.0129 →	0,0122 →
$0{,}01\ HCl \mid 0{,}1\ KClO_3 \mid 0{,}01\ NaCl$ → →	0,0179 →	0,0161 →

Endlich einige Ketten mit identischen Endgliedern, welche somit von den Electroden unabhängige Werthe ergeben (Combination d, 3).

Ketten:	Potentialdifferenz	
	berechnet	beobachtet
$0{,}1\ KCl \mid 0{,}1\ NaCl \mid 0{,}001\ LiCl \mid 0{,}1\ KCl$ → ← →	0,0018 ←	0,0010 ←
$0{,}1\ KCl \mid 0{,}1\ HCl \mid 0{,}01\ LiCl \mid 0{,}1\ KCl$ ← → ←	0,0286 →	0,0311 →
$0{,}1\ LiCl \mid 0{,}1\ HNO_3 \mid 0{,}001\ LiCl \mid 0{,}1\ LiCl$ ← → →	0,1192 →	0,0984 →
$0{,}01\ NaCl \mid 0{,}01\ HCl \mid 0{,}1\ KNO_3 \mid 0{,}01\ NaCl$ ← → →	0,0204 ←	0.0200 ←
$0{,}01\ NaCl \mid 0{,}1\ KClO_3 \mid 0{,}1\ KNO_3 \mid 0{,}01\ NaCl$ ← → →	0,0063 ←	0,0059 ←
$0{,}001\ LiCl \mid 0{,}001\ KNO_3 \mid 0{,}1\ HNO_3 \mid 0{,}001\ LiCl$ ← ← →	0,0090 ←	0,0059 ←
$0{,}001\ KCl \mid 0{,}1\ HCl \mid 0{,}001\ LiCl \mid 0{,}001\ KCl$ ← → ←	0,0037 →	0,0029 →
$0{,}01\ HCl \mid 0{,}1\ KClO_3 \mid 0{,}1\ KNO_3 \mid 0{,}01\ HCl$ → → →	0,0013 ←	0,0002 ←

Besondere Fälle.

1. *Salzgemische.* Eine Normallösung, in welcher sich die gelösten Aequivalenttheile NaCl zu LiCl wie 8:2 verhalten, möge gegen eine zweite Normallösung geschaltet sein, in der 5 Aequivalenttheile NaCl und 5 Theile LiCl gelöst sind. Für diese Kette:

$$1{,}0 \begin{Bmatrix} c_1\ NaCl \mid c_3\ NaCl \\ c_2\ LiCl \mid c_4\ LiCl \end{Bmatrix} 1{,}0$$

in welcher alle Glieder das gleiche Anion haben, ist nach

der **Planck**'schen Theorie die Potentialdifferenz bestimmt durch die Gleichung:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon} . \lg \frac{u_1 c_1 + u_2 c_2 + v}{v + u_2 + c_2 (u_1 - u_2)} .$$

Für das angeführte Beispiel ergab die Berechnung 0,00074 Volt, die Beobachtung in einem Fall 0,1, in einem zweiten 0,4 Millivolt, somit bei der Kleinheit der Kräfte eine genügende Uebereinstimmung.

2. *Verschiedene Lösungsmittel.* Das Lösungsmittel an sich kann nach der Dissociationshypothese keinen Einfluss auf die electromotorische Kraft ausüben. Es würde somit eine Kette der Form:

$$Cd \mid CdJ_2 \text{ in } H_2O \mid CdJ_2 \text{ in Amylalk} \mid Cd,$$

in äquivalenten Lösungen, keine Potentialdifferenzen ergeben, wenn die Ionengeschwindigkeiten derselben Ionen in verschiedenen Lösungsmitteln nicht verschiedene wären. Es verhält sich demnach eine solche Kette, wie eine mit zwei chemisch verschiedenen Salzen in äquivalenten Lösungen. Versuche mit Cadmiumelectroden gaben eine manchmal nicht unbedeutende Potentialdifferenz, welche ich den ungleichen Metallelectroden zuschreibe; bei Anwendung von Quecksilberelectroden war nur mit Hülfe des Electrometers (**Hankel**) eine kleine electromotorische Kraft nachzuweisen.

Resultat.

Das Ergebniss des letzten Theils der Abhandlung ist die experimentelle Bestätigung der **Planck**'schen Theorie.

Aus den Beobachtungen folgt, dass in äquivalenten Lösungen Salze mit gleichem Anion oder Kation dem Spannungsgesetz folgen. So lange die Lösungen äquivalent oder nahezu äquivalent sind, ist die Stromrichtung durch dasjenige der beiden ungleichen Ionen, welches die grössere Geschwindigkeit hat, bestimmt, indem dasselbe mit dem positiven Strom wandert. Im allgemeinen ist die Stromrichtung an die von **Planck** aufgestellte Bedingung $U_1 + V_2 \lesseqgtr U_2 + V_1$ geknüpft. Die Tabelle 22 enthält unabhängig von der **Nernst**'schen Theorie die vollständige Bestätigung der Theorie von **Planck**

für die Chlorgruppe, HNO_3, KNO_3 und $KClO_3$. Durch das abweichende Verhalten der mit Hg_2SO_4 depolarisirten Electroden war es nicht möglich, die Verbindungen der SO_4 Gruppe für den allgemeinen Fall der verschiedenen Concentrationen zu untersuchen. Ob sich diese Gruppe auch der Planck'schen Theorie nicht einfügt, oder ob diese Ausnahmen durch secundäre Erscheinungen an den Electroden erklärt werden können, ist mit Hülfe der von mir angewandten Methode nicht zu entscheiden. Eine weitere Untersuchung in diesem Sinne müsste mit Tropfelectroden vorgenommen werden.

Die vorliegenden Untersuchungen sind zum grössten Theil in dem physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Einige Controlversuche wurden mit gütiger Erlaubniss des Hrn. Prof. E. Wiedemann im physikalischen Institut Erlangen angestellt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. Braun meinen Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und die Unterstützung während derselben abstatten zu dürfen.

Physik. Inst. Tübingen, April 1891.

XI. *Ueber den Einfluss der elastischen Nachwirkung und der dauernden Deformation auf Messungen mit Torsionselasticität;*
von W. Negbaur.

Bei Gelegenheit von Untersuchungen über Torsionselasticität, welche angestellt wurden, um die für Zuverlässigkeit (Constanz des Moduls) geeignetsten Bedingungen auszufinden, haben sich einige Resultate allgemeinerer Art ergeben, die ich im Folgenden kurz zusammengestellt und, wo es mir nothwendig erschien, mit einigen Zahlenangaben belegt habe.

1) An Stahl-, Neusilber- und Nickeldrähten erwies sich der Torsionsmodul in weiten Grenzen als unabhängig von dauernden Deformationen. Es wird somit durch Drillung des Drahtes, d. h. durch Verdrehung seiner Endquerschnitte gegeneinander der Modul, welcher durch den individuellen Charakter des Objects einmal gegeben ist, nicht geändert. Die Drehungsmomente wurden an einem horizontal gespannten Drahte ermittelt. Derselbe war in eine Messingröhre eingezogen, an beiden Enden war er eingelöthet; in seiner Mitte trug er eine Scheibe; an der Peripherie derselben wirkte ein mittelst eines Coconfadens angehängtes Gewicht tordirend. Die Winkel wurden mit Fernrohr und Scala gemessen. Nach Bestimmung der Ruhelage und der Spiegelablenkung für eine gewisse Belastung des einen Hebelarms wurde der Draht deformirt. Die neue Gleichgewichtslage war um den Winkel D der dauernden Deformation von der früheren Ruhelage verschoben. Durch Drehung des Gehäuses, womit gleichzeitig der Draht bewegt wurde, konnte die Spiegelebene wieder senkrecht zur Fernrohraxe gestellt werden. Alsdann wurde die Grösse der Spiegelablenkung für dieselbe Belastung von neuem bestimmt. Durch dieses Zurückdrehen des Gehäuses mit dem Draht wird die Beobachtungsweise unabhängig von einer etwaigen Schwerpunktsverlegung.

Folgende Beobachtungsreihe hat sich an einem Neusilberdraht ergeben. In Spalte 2 sind die dauernden Deformationen in Bezug auf die ursprüngliche Ruhelage (absolut), in Spalte 3 in Bezug auf die jeweilig vorausgegangene Ruhelage (relativ) angegeben. Die letzte Columne enthält die Spiegelablesungen bei der Belastung des einen Hebelarms mit 1 g.

Nr.	Dauernde Deformation in Graden		Anzahl der Scalentheile in mm
	absolut	relativ	
1.	0	0	355,1
2.	„	„	355,1
3.	„	„	355,2
4.	„	„	355,1
5.	0,151	0,151	355,2
6.	„	„	355,2
7.	0,607	0,456	355,3
8.	„	„	355,3
9.	3,917	3,31	356,0
10.	„	„	355,9
11.	9,557	5,64	355,8
12.	„	„	355,6
13.	17,727	8,17	355,6
14.	„	„	355,9
15.	38	20	356,0
16.	„	„	356,0
17.	„	„	356,1
18.	63	25	356,0
19.	„	„	355,5
20.	55,95	—7,05	355,1
21.	„	„	355,3
22.	50,649	—5,301	355,7
23.	„	„	355,5
24.	25	—25	355,5
25.	„	„	355,5
26.	—20	—45	356,0
27.	„	„	355,8
28.	—110	—90	355,6
29.	„	„	355,4
30.	—20	+90	355,5
31.	—	+20	356,0

Bei anderen Versuchsreihen wurde mit demselben Erfolg der Einfluss von Deformationen bis 270° geprüft. Bei Stahldrähten nimmt nach den ersten grösseren Deformationen der Spiegelausschlag um ein geringes zu.

2) An einem und demselben Draht lassen sich in zweckmässiger Behandlung durch gewisse, periodisch wiederkehrende Torsionen dieselben Endzustände sowohl in Bezug auf dauernde

Deformation, als auch auf elastische Nachwirkung herstellen.

Die bekannten Erscheinungen der Accomodation wurden eingehend verfolgt. Wird ein Draht eine bestimmte Zeit hindurch um einen constanten Winkel $+\alpha$ tordirt, so nimmt er nach Ablauf dieser Zeit nicht direct seine neue Ruhelage ein, sondern durchwandert eine erste Strecke schnell, alsdann den Rest der elastischen Nachwirkungsdeformation in verhältnissmässig langer Zeit, um schliesslich seine neue Ruhelage, die um den Winkel D der dauernden Deformation von der ursprünglichen Ruhelage entfernt ist, einzunehmen. Werden die Torsionen um den Winkel $+\alpha$ wiederholt, so wird der Winkel D stets um einen immer kleiner werdenden Zuwachs vergrössert[1]), ausserdem wird das Gebiet der elastischen Nachwirkung stets verkleinert und die Geschwindigkeit, mit der sie verläuft, nimmt ab. Nach einer gewissen Anzahl von Torsionen $+\alpha$ ändert sich der Winkel D nicht mehr, alsdann ist auch meistens der Winkel N der elastischen Nachwirkung schon sehr klein geworden. Die Accomodation ist eingetreten. Die Winkel D und N sind jederzeit durch eine bestimmte Anzahl Torsionen α wieder zu erlangen. Es kommen daher einem jeden Torsionswinkel α ganz bestimmte Winkel D und N zu.

Zur Beobachtung war ein Draht belastet vertical aufgehängt. Mit Fernrohr und kreisförmig gebogener Scala konnten Winkel bis 70° beobachtet werden. Torsionen in der Richtung $+\alpha$ um Winkel, die kleiner als α selbst sind beeinflussen die Werthe D und N nicht, solche, die grösser sind, vergrössern D und N. Eine geringe Torsion in der $+\alpha$ entgegengesetzten Richtung verschiebt den jeweiligen Accomodationszustand und ist daher zu vermeiden. Durch eine starke Oeldämpfung habe ich eine Schwingungsbewegung des Drahtes über seine ursprüngliche Ruhelage hinaus verhindert.

3) Geringe Constanz der Accomodation. Bleibt ein accomodirter Draht mit derselben Belastung in derjenigen

---

1) Die Winkel α und D sind von der ursprünglichen Ruhelage aus gerechnet.



Lage, in welcher er accomodirt worden, so ändern sich die Accomodationswerthe mit der Zeit kaum merklich. Jede Lagenänderung aber, sowie jede Verringerung der Belastung hebt die Accomodation ganz oder zum Theil wieder auf.

4) Durch sehr lange fortgesetzte Torsionen um den Winkel α ist es mir gelungen, die elastische Nachwirkung ganz zum Verschwinden zu bringen. Alsdann ist Winkel $N = 0$ und der Draht dreht sich nach Aufhebung der Torsion sofort in seine neue Ruhelage D.

Der von F. Braun[1]) aufgestellte Satz: „Ein Körper, welcher gleichzeitig zwei temporäre Deformationen nach zwei voneinander unabhängigen Richtungen A und B erfährt, behält eine grössere permanente Deformation nach der Richtung A, als wenn nur die temporäre Deformation in der Richtung A allein gewirkt hätte", ist somit für das ganze Gebiet der elastischen Nachwirkung gültig. Die Auffassung von G. Wiedemann[2]), dass dieser Satz sich wohl nur auf die Accomodationsperiode beziehen könne, fällt nun mit obiger zusammen.

5) Drähte von gleichen Dimensionen und gleichem Material lassen sich bezüglich der Nachwirkung nicht auf gleiche Zustände bringen. Selbst die dauernden Deformationen zeigten an fünf aus einem einzigen Stück Neusilberdraht hergestellten Versuchsobjecte Differenzen von 5—10 Proc. Jedes Drahtstück ist daher als ein Individuum aufzufassen, welches sich auf eine ihm eigenthümliche Weise accomodirt.

6) Die Anzahl der Torsionen α, welche nothwendig sind, um einen Draht zu accomodiren, ist unabhängig von seinem Durchmesser.

Durchmesser	0,27	0,31	0,4	0,43	0,52	0,6	0,7	0,8	0,9
Anzahl der Torsionen α	6 u. 7	6 u. 7	9 u. 10	7 u. 8	6 u. 7	6 u. 7	7 u. 8	6 u. 7	6 u. 7

Als Zeichen der eingetretenen Accomodation wurde der erste constante Werth der dauernden Deformation an-

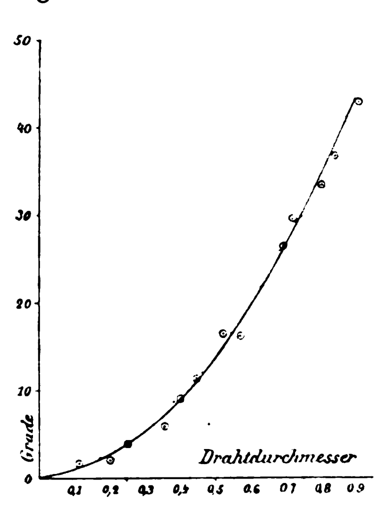
1) F. Braun, Pogg. Ann. **159**. p. 382 u. f. 1876.

2) G. Wiedemann, Wied. Ann. **6**. p. 509. 1879.



genommen. Zum Beispiel änderte sich der Werth D des Drahtes vom Durchmesser 0,27 nach der sechsten Torsion nicht mehr. In diesem Accomodationszustand besitzt die elastische Nachwirkung noch eine gewisse Grösse, die aber in erster Linie von dem Charakter des Drahtes abhängt, somit bei Anwendung verschiedener Drähte kein Maass für die Accomodation abgeben kann. Nach 4) ist der Accomodationswerth der Nachwirkung selbst $= 0$.

7) Die dauernden Deformationen eines Drahtes sind seinem Querschnitt proportional. Für einen Torsionswinkel $\alpha = 140^0$ sind in der folgenden Tabelle die Beobachtungen wiedergegeben. In Spalte 2 sind für jeden Durchmesser drei Werthe der Spiegelablenkungen verzeichnet. In Columne 3 ist der Mittelwerth der drei Beobachtungen in Grade umgerechnet angegeben.



Drahtdurchmesser	Ausschlag in cm			Mittelwerth in Graden
0,135	3,8;	3,9;	5,1	1,2
0,215	4,0;	3,9;	2,5	0,9
0,255	11,1;	11,3;	10,1	3,1
0,355	19,0;	18,0;	18,3	5,1
0,412	29,9;	28,2;	28,5	8,2
0,450	42,4;	34,0;	36,8	10,8
0,525	56,9;	56,7;	56,1	16,0
0,575	55,7;	55,6;	55,9	15,9
0,701	92,8;	91,8;	93,2	26,1
0,725	103,4;	105 ;	104,6	29,6
0,805	117,0;	116,8;	119,9	33,2
0,850	130,1;	128,9;	130,2	37,1
0,925	150,2;	150,0;	149,8	42,8

Grössere Uebereinstimmung der Einzelbeobachtungen, sowie der Werthe D liess sich trotz vieler Versuche nicht erzielen. Für einen Torsionswinkel $\alpha = 125^0$ ergab sich eine Bestätigung des Gesetzes.

8) Bei Messungen mit Torsionselasticität wird man zweckmässig so verfahren. Man hänge den Neusilber- oder Nickeldraht, der, wenn möglich, von geringem Querschnitt sein soll, für die Dauer von einigen Tagen mit dem doppelten oder mehrfachen Betrag desjenigen Gewichtes, welches er bei der Messung selbst tragen soll, belastet auf. Vor der Beobachtung tordire man den Draht 2—3 mal abwechselnd um einen bedeutenden Winkel nach beiden Seiten. Hierdurch macht man sich von den kleinen Störungen unabhängig, die oft durch unregelmässige Molecüllagerung, eine kleine Verletzung der Drahtoberfläche[1]) und aus anderen ähnlichen Ursachen entstehen. Die Grösse der Torsion hängt von Länge und Querschnitt ab. Ich habe einen 50 cm langen, 0,37 cm dicken Draht mit wahrnehmbarem Erfolg um 45° tordirt. Es ist aber nothwendig, dass die letzte Torsion in demselben Sinne vor sich geht, wie bei der endgültigen Beobachtung. Wird der Draht längere Zeit nicht verwendet, so ist es zweckmässig, ihn nur mit geringem Gewicht zu belasten, doch so weit wie möglich in der Lage zu erhalten, die er bei den Messungen einnimmt.

Tübingen, Physikal. Inst., Februar 1891.

---

1) Zum Beispiel an den Stellen, wo der Draht eingeklemmt oder gelöthet ist.

XII. *Eine praktische Form des Latimer-Clark-Normalelementes; von W. Negbaur.*

Das Normalelement von Latimer-Clark wird in neuerer Zeit meist in folgender Form verwendet:

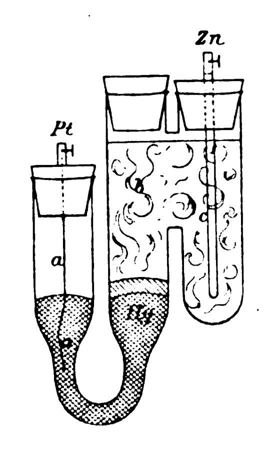
Ein 12 cm hohes Pulverglas ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistöpsel luftdicht verschlossen. Durch die eine der beiden Oeffnungen führt, durch eine dünne Glasröhre isolirt, ein Platindraht bis auf den Boden des Gefässes. Dieses ist bis zu ein Viertel der Höhe mit Quecksilber gefüllt, auf welches eine ca. 1 cm hohe dickflüssige Paste von schwefelsaurem Quecksilberoxydul aufgeschichtet ist. Durch die andere Oeffnung des Stopfens führt ein Stück Glasrohr, an welches im Inneren der Flasche eine kleine Thonzelle befestigt ist. Das äussere Gefäss und die Thonzelle werden mit concentrirter Zinkvitriollösung gefüllt. In die Thonzelle wird ein Zinkstab gesteckt, etwa von demselben abfallende Zinktheilchen bleiben in der Thonzelle liegen.

Das Einschalten einer Thonzelle ist für die Constanz des Elementes nothwendig, indess bringt dieses wieder gewisse Nachtheile mit sich, so das Auskrystallisiren aus der concentrirten Lösung an der Zellenwand. Die damit zusammenhängenden Aenderungen der Concentration wirken auf die electromotorische Kraft des Elementes ein. Füllt man das Gefäss nicht hinreichend weit mit Quecksilber, so können bei einer Erschütterung des Elementes sich kleine Theilchen der Paste an das im Quecksilber befindliche Ende des Platindrahtes ansetzen, dadurch werden Störungen hervorgerufen, deren Ursache man nur durch vollständiges Auseinandernehmen des Elementes bemerken und entfernen kann.

Bei der im Folgenden beschriebenen Form des Normalelementes, (s. Figur), ist die Thonzelle vermieden, der Verbrauch an Quecksilber ein viel geringerer und die einzelnen Theile des Elements sind leicht zugänglich.

Die Gesammthöhe des Elementes beträgt 6 cm. In dem zweischenkligen Rohre *a*, *b* befindet sich das Quecksilber, in den kürzeren Schenkel *a* führt ohne Isolation der Platin-

draht, in den längeren Schenkel *b* wird die Paste eingeführt. Das angesetzte cylindrische Röhrchen *c* enthält den Zinkstab. Die Oeffnung zwischen den beiden Röhrchen *b* und *c* muss möglichst gross sein. Ein Verschluss dieser Oeffnung mit Pergament hat sich als überflüssig herausgestellt. Das Auskrystallisiren der Lösung wird durch aufgegossenes Vaselinöl vermieden, oder auch durch luftdichten Abschluss der Röhren *b* und *c*. Jedes Gasbläschen an der Oberfläche des Zinkstabs ist sofort zu sehen und kann durch Klopfen entfernt werden. Der Contact zwischen Platin und Quecksilber kann jederzeit durch Hochziehen des Drahtes controlirt werden; Paste, Lösung und Zinkstab können erneuert werden, ohne Auseinandernahme des Elements; eine Erschütterung schadet demselben nicht. Man wird gut thun, das Element durch Umkleiden mit schwarzem Papier vor Licht zu schützen, und setzt es zweckmässig in ein Paraffinklötzchen. Das Normalelement hat in der neuen Gestalt einen grösseren inneren Widerstand als in der alten Form; dies dürfte indess ohne Nachtheil sein, da diese Kette hauptsächlich zu electrostatischen Messungen dient. Die neue Form hat sich bei einer grösseren Untersuchung gut bewährt.



Ueber die Grösse der Potentialdifferenz der Latimer-Clark-Kette liegen wie bekannt viele, zum Theil ziemlich verschiedene, Angaben vor. Nach einigen Versuchen scheint die Gestalt des Elements nicht ganz ohne Einfluss zu sein. Zieht man z. B. den Zinkstab in *c* in die Höhe oder führt ihn direct in das für das Thermometer bestimmte Rohr *b* ein, sodass der grössere Theil des electrischen Stromes durch die Spitze austritt, so wird durch grössere Differenzen der Einzelwerthe, der Mittelwerth der Potentialdifferenz ein anderer.

Auch aus diesem Grunde ist es wünschenswerth eine einheitliche Form des Normalelements in den Laboratorien zu verwenden.

Erlangen, Physikal. Inst., Juli 1891.

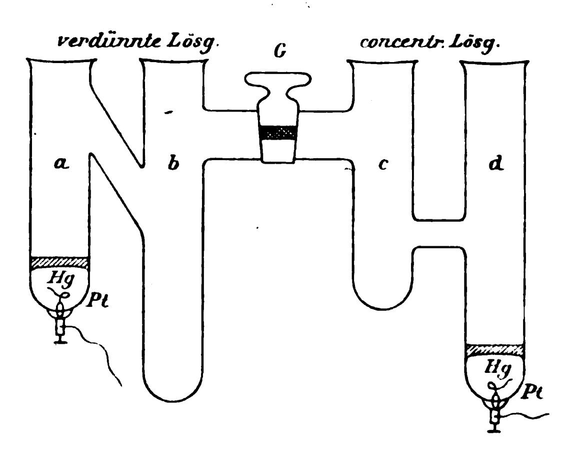
XIII. *Normalelemente für kleine Potentialdifferenzen; von W. Negbaur.*

Sollen kleine Potentialdifferenzen genau gemessen werden, so zieht man zweckmässig electromotorische Kräfte zum Vergleich heran, welche von derselben Grössenordnung sind, wie die zu messenden. Elemente unter 1,0 Volt Spannung, welche constante und stets wieder gleich herstellbare Potentiale liefern, sind soweit mir bekannt, noch nicht beschrieben. Man ist auf das Latimer-Clark-Element und das Daniellelement angewiesen, die Thermosäule kommt hier kaum in Betracht.

Ich werde in einer demnächst erscheinenden Arbeit Versuche über die Constanz gewisser Calomel-Concentrationsketten veröffentlichen. Diese Ketten, welche aus zwei verschieden concentrirten Lösungen ein und desselben Salzes oder einer Säure zwischen mit Calomel depolarisirtem Quecksilber bestehen, haben den grossen Vorzug, dass die Substanzen, aus denen sie sich zusammensetzen, vollkommen rein dargestellt werden können. Man kann durch Veränderung des Concentrationsverhältnisses jede beliebige Potentialdifferenz, die auch voraus berechnet werden kann, erzeugen. Die Ketten erweisen sich somit im Princip als sehr geeignet zu Normalelementen. Ich habe in Hinsicht auf diesen Zweck die Constanz der electromotorischen Kraft mit gutem Erfolg nochmals einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen und dem Glasapparat die im Folgenden beschriebene Gestalt (s. Fig.) gegeben.

Der gut eingeschliffene Glashahn *G* sperrt die zwei verschieden concentrirten Lösungen voneinander ab. In die

Bohrung des Glashahnes ist ein Pfropfen aus Pergamentpapier gestopft. Die in der Zeichnung vom Glashahn aus rechte Seite des Gefässes dient zur Aufnahme der concentrirteren Lösung. Die Gläschen *a* und *d* enthalten das Quecksilber mit darüber geschichtetem Calomel. Die Zuleitung geschieht passend durch die an Messingkappen angelötheten und mit Klemmschrauben versehenen, in das Glas eingeschmolzenen Platindrähte (Pt, Pt). Da es nur darauf ankommt, die anfänglichen Concentrationen an den Electroden zu erhalten, sind für den Fall des Ueberflutens der einen oder anderen Lösung die Gläschen *b* und *c* eingeschaltet, in diese führt man auch zweckmässig das Thermometer ein.



Das Ansetzen des Elementes geschieht in folgender Weise. Zuerst tränkt man in zwei Uhrgläschen den Calomel mit den Lösungen, mit denen es im Element direct in Berührung ist, bis aus dem Brei keine Bläschen mehr aufsteigen. Alsdann giesst man vollkommen reines Quecksilber in *a* und *d*, sodass die Platinzuleitung überdeckt ist, füllt die Lösungen von den betreffenden Concentrationen bis zur halben Höhe der Gläschen *a* und *d*, und führt nun mit einem Glaslöffel die Paste in die Lösungen ein; sie löst sich dann von selbst vom Löffel ab und breitet sich gleichmässig auf dem Quecksilber aus. Den Glashahn, dessen Pfropfen im Voraus mit der concentrirteren Lösung getränkt wird, wischt man ab,

fettet ihn ein und sperrt die beiden Hälften des Glasgefässes durch ihn ab. Alsdann füllt man die Lösungen durch Eingiessen in *b* und *c* bis auf gleiche Höhe auf, und stöpselt die Gläschen *a b c d* luftdicht zu. Man öffnet nun für einige Minuten den Hahn, um die Bildung einer Uebergangsschicht zu ermöglichen, schliesst wieder, alsdann ist das Element zum Gebrauch fertig.

Salzsäure, Chlornatrium und Chlorlithium eignen sich zur Erzeugung der Concentrationsströme und von diesen Salzsäure am meisten. Die Potentialdifferenz eines Concentrationsstromes hängt ab von der Grösse der Differenz der Geschwindigkeiten der beiden betheiligten Ionen. Da das H-Ion sich bedeutend schneller bewegt als alle übrigen, können wir mit der Salzsäurekette schon relativ grosse Potentiale bei geringem Concentrationsunterschied erzeugen. Die Säurekette gibt z. B. bei dem Concentrationsverhältniss 1:10 ca. 1,0 Volt Spannung, während die NaCl-Kette unter denselben Bedingungen nur ca. 0,04 Volt ergibt. Um die Spannung 0,1 Volt zu erzeugen, können wir Lösungen, die 4,0 HCl gegen 0,99 HCl oder 2,5 NaCl gegen 0,1 NaCl im Liter enthalten, verwenden, also die Concentrationsverhältnisse 4 und 25. Ein geringer Concentrationsunterschied ist aber für die Constanz des Elementes von Vortheil, da die Diffusion mit dem Concentrationsunterschied wächst, denselben aber auszugleichen strebt und damit das Element unbrauchbar macht. Theoretisch kommt somit den Elementen mit niederer Spannung eine grössere Constanz zu; die Diffusion geht aber so langsam vor sich, dass die Potentialdifferenz 1,0 Volt z. B. diejenige der Salzsäurekette noch zu Vergleichsmessungen geeignet ist.

Die Untersuchung der Elemente geschah nach einer galvanischen Compensationsmethode.

Dabei ergab sich folgendes:

1) Die Potentialdifferenz erwiess sich innerhalb der acht Tage der Untersuchung als völlig constant.

2) Auch bei Versuchsanordnungen, bei denen die Diffusion nicht auf die kurze Zeit, während welcher das Element benutzt wird, beschränkt ist, also z. B. wenn statt des oben beschriebenen Glasgefässes die von Nernst angewandten Gläs-

chen gebraucht wurden, war die electromotorische Kraft zwei bis drei Tage constant.

3) Ein kurz andauernder Schluss des Concentrationselementes beeinflusst die Potentialdifferenz nicht.

Ich denke demnächst eine Tabelle zu publiciren, welche die zwei geeignetsten Concentrationen für 0,1, 0,2 ... bis 1,0 Volt mit den specifischen Gewichten der Lösungen und den Temperaturcoëfficienten enthalten wird.

Erlangen, Physikalisches Institut, Juli 1891.

XIV. *Ueber absolute Vorlesungselectrometer;* *von Ferdinand Braun.*

Gelegentlich einer früheren Mittheilung[1]) hatte ich einfache, direct in Volts geaichte, Electrometer beschrieben. Sie haben sich mir in der Zwischenzeit, sowohl für angenäherte wissenschaftliche Messungen, als namentlich für Vorlesungszwecke so brauchbar erwiesen, dass ich nochmals kurz auf dieselben zurückkommen möchte. Für den Vortrag haben sie den Vortheil: 1. dass sie nicht so difficil behandelt werden müssen, wie die Goldblattelectroskope, während ihre Empfindlichkeit (bis etwa zur Hälfte eines Electroskopes mit gleich langem Goldblatt gehend) vollständig ausreicht; 2. dass die Potentiale direct in Volts abgelesen werden, wodurch für die Hörer die Erscheinungen der sog. Reibungselectricität denen des Galvanismus nachdrücklicher gleichgestellt werden; 3. dass die Ablenkungen auch von einem grossen Zuhörerkreis direct gesehen werden. Dafür empfiehlt sich besonders die nebenstehend abgebildete Form. (Fig. 1. Vergl. auch die früher angegebene Form.)

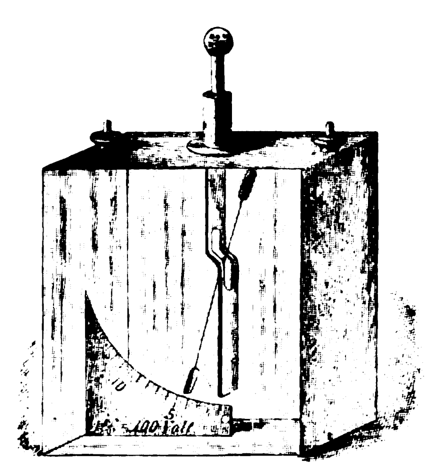


Fig. 1.

Die Vorder- und Hinterwand besteht je aus einer Metall- und einer Glasplatte. Die Metallplatten tragen nur schmale Ausschnitte, um die Scala abzulesen. Die Angaben der Instrumente beziehen sich auf den Fall, dass das Gehäuse möglichst metallisch geschlossen ist. Für Vorlesungszwecke wer-

---

1) Braun, Wied. Ann. 31. p. 856. 1887.

den die Metallplatten herausgezogen; dadurch kommt natürlich in die Angaben des Instruments ein gewisser, aber nicht allzu erheblicher Fehler hinein.

Die Aichungsmethode hatte ich früher nicht erwähnt; ich will sie hier noch kurz besprechen.. Eine Batterie kleiner Latimer-Clark-Elemente der früher beschriebenen Form[1]) von ca. 160 Elementen ist gruppenweise mit einem Normalelement verglichen. Die Pole *A* und *B* der isolirt aufgestellten Batterie werden zu einem Thomson'schen Spiegelelectrometer, das man entsprechend unempfindlich gemacht hat, in geeigneter Schaltung geführt und die Ablenkung desselben notirt. Es sei *A* der positive Pol der Kette. Man ladet nun die Leydener Batterie (16 grosse Flaschen) (Fig. 2.), deren beide Belegungen zum Electrometer geführt sind (*a* mit *B*, *b* mit *C* verbunden), mit positiver Electricität, bis der Ausschlag gleich dem früheren geworden ist; verlegt man nun das Drahtende *a* wieder nach *A*, während *b* zur Erde geleitet bleibt, so gibt das Electrometer einen Ausschlag, welcher dem doppelten Potential der Clark-Batterie entspricht. In dieser Weise wird das Electrometer bis zu ca. 1200 Volt graduirt. Bei der grossen Directionskraft der Bifilaraufhängung zeigte das Instrument sehr constante Angaben, obschon Ablenkungen bis zu 1000 Scalentheilen benutzt wurden. So grosse Ausschläge aber sind nöthig, wenn die Messungen hinreichend genau sein sollen, weil die Ablenkungen ungefähr dem Quadrate der Potentialdifferenz proportional werden. Von ca. 1200 Volt an wird mit einer electrischen Wage oder einem ähnlichen Instrumente weiter geaicht. Potentiale, welche wesentlich unter dieser Grenze liegen, fand ich nicht hinreichend sicher mit derselben bestimmbar, weil ihr Gleichgewichtszustand nach der entscheidenden Richtung hin (Abreissen) labil ist.

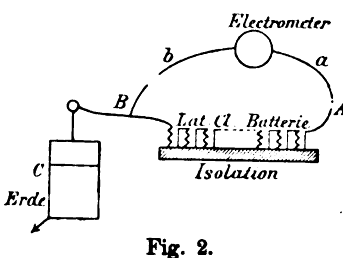


Fig. 2.

1) Vgl. Braun, l. c. p. 870.

Eine Controlmethode gibt die folgende einfache Anordnung (Fig. 3). Eine Leydener Flasche sei mit mehreren Electrometern verbunden; links befindet sich eines, rechts mehrere, hinter einander geschaltet. Das Potential fällt von A über B nach C, um eine durch B angegebene Grösse; auf dem Wege über b_1, b_2, b_3 um die gleiche. Bezeichnet man die Potentialdifferenz je zwischen Innen- und Aussentheil eines Electrometers durch die Buchstaben B und b, so muss daher

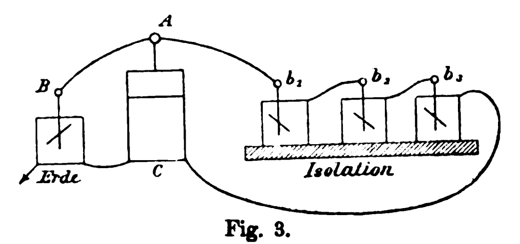


Fig. 3.

$$B = b_1 + b_2 + b_3$$

sein. Wären alle B und b vom gleichen Vorzeichen, so hätte man damit eine einfache Methode, Instrumente für höhere Potentiale mittels mehrerer auf kleine Potentiale geaichter zu graduiren. Dies wird der Fall sein, wenn vorher alles unelectrisch ist und man dann die Flasche ladet. Es wird aber dann b_1 verhältnissmässig gross, b_2 kleiner und b_3 noch kleiner sein, so dass man praktisch nicht viel gewinnt. Führt man aber den Electrometern b_2 und b_3 noch Electricität von aussen zu (stellt z. B. vorübergehende Verbindungen her oder macht dieselben beweglich), so kann man die Ausschläge in der verschiedensten Weise auf die Instrumente vertheilen. Da es nach Wegnahme der Verbindungen leicht ist, das Vorzeichen von b zu bestimmen, so wird dadurch das Verfahren in weitem Umfange anwendbar.

Die Instrumente werden vom hiesigen Universitätsmechaniker Hrn. Albrecht in drei Aichungen geliefert; ungefähr 0 bis 1500, 0 bis 4000 und 0 bis 10000 Volt.

Tübingen, October 1891.

XV. *Ueber die Beziehungen zwischen Compressibilität und Brechungsexponenten von Flüssigkeiten; von G. Quincke.*

Im Jahre 1883 habe ich[1]) für eine Reihe von Flüssigkeiten die Aenderung des Volumens und des Brechungsexponenten durch hydrostatischen Druck bestimmt, da ich deren Kenntniss für meine electrischen Untersuchungen nöthig hatte. Die Messungen wurden mit verhältnissmässig einfachen Apparaten durchgeführt, der Druck mit einer Luftpumpe geändert und dabei das, für mich unerwartete, Resultat gefunden, dass die sogenannte specifische Brechung $\frac{n-1}{\sigma}$ eine Constante ist, wenn n den Brechungsexponenten und σ das specifische Gewicht der Flüssigkeit bezeichnen.

Die untersuchten Flüssigkeiten waren Glycerin, fette Oele, Wasser, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Steinöl, Alkohol, Aether und Benzol. Zum Theil waren die Resultate unsicher wegen der Compressionswärme der Flüssigkeit. Bei Benzol beobachtete ich eine länger dauernde Aenderung des Brechungsexponenten, deren Ursache unentschieden blieb.

Hr. Röntgen[2]) hat sich nun veranlasst gesehen, mit im Wesentlichen denselben Methoden diese Messungen zu

1) G. Quincke, Ueber die Aenderungen des Volumens und des Brechungsexponenten von Flüssigkeiten durch hydrostatischen Druck. Wied. Ann. **19.** p. 401—435. 1883.

2) W. C. Röntgen und J. Schneider, Ueber Compressibilität und Oberflächenspannung von Flüssigkeiten. Wied. Ann. **29.** p. 165 bis 213. 1886. W. C. Röntgen und J. Schneider, Ueber die Compressibilität des Wassers. Wied. Ann. **33.** p. 644—660. 1888. L. Zehnder, Ueber den Einfluss des Drucks auf den Brechungsexponenten des Wassers für Natriumlicht. Wied. Ann. **34.** p. 91—121. 1888. W. C. Röntgen, Ueber die Compressibilität von Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aethyläther und einigen Alkoholen. Wied. Ann. **44.** p. 1—23. 1891. W. C. Röntgen und L. Zehnder, Ueber den Einfluss des Drucks auf die Brechungsexponenten von Wasser, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aethyläther und einigen Alkoholen. Wied. Ann. **44.** p. 24—51. 1891.

wiederholen und in den von ihm geleiteten Instituten wiederholen zu lassen. In seiner letzten Mittheilung ist er dabei zu dem Schlusse gekommen (l. c. p. 23), dass „meine Resultate (der Compressibilität) fast alle mit sehr grossen Fehlern behaftet sind, und einige derselben um nicht weniger als 45 Proc. ihres Betrages von den von ihm gefundenen abweichen.“

Hr. Röntgen schliesst aus seinen Versuchen, dass die Formel $\frac{(n-1)}{\sigma} = \text{const.}$, die durch Druck erzeugte Aenderung des Brechungsexponenten der untersuchten Flüssigkeiten nicht mit einer innerhalb der Fehlergrenze der Versuche liegenden Genauigkeit darstellt (l. c. p. 50).

Indem ich auf die weitere Polemik des Hrn. Röntgen nicht näher eingehe, habe ich Folgendes zu bemerken.

Die Messungen der Compressibilität sind durch die freiwillige Volumenänderung der benutzten Glasgefässe unsicher. Bei meinen Versuchen folgten die Druckänderungen möglichst schnell auf einander, und Volumenänderung oder Verschiebung der Interferenzstreifen wurden abgelesen, sobald sie constant erschienen, um den Einfluss zufälliger Temperaturschwankungen oder Störungen zu eliminiren. Volumenänderung und Streifenverschiebung wurden für dieselbe Flüssigkeit für ähnliche Druckänderungen unter möglichst ähnlichen Bedingungen gemessen.

Herr Röntgen dagegen hat, um rasche Deformationen und den Einfluss der Compressionswärme zu vermeiden, die Volumenänderung 15 Minuten nach der sehr behutsam vorgenommenen Druckänderung bestimmt (l. c. p. 176. 1886); die Lage der Interferenzstreifen kürzere Zeit nach der Druckänderung (8 Minuten? l. c. p. 31). Die Druckänderung betrug im ersten Falle, für die Volumenänderung, 8 Atmosphären; im zweiten Falle, für die Streifenverschiebung, rund 0,2 bis 0,4 Atmosphären. Die Flüssigkeit war also in beiden Fällen nicht unter ähnlichen Bedingungen comprimirt und erscheint es mir nicht ohne Weiteres zulässig, beide Zustände mit einander zu vergleichen.

Hrn. Röntgen „scheint eine Zusammenstellung seiner Resultate mit denen anderer Beobachter nicht nöthig zu sein“ (l. c. p. 23).

Im Folgenden gebe ich die Volumenänderung durch hydrostatischen Druck von 1 Atmosphäre für die fünf von Hrn. **Röntgen** und mir untersuchten Flüssigkeiten, wie sie von verschiedenen Beobachtern bei der in Klammern beigesetzten Temperatur gefunden wurde und die Volumenänderung, wie sie aus der von mir und Hrn. **Röntgen** beobachteten Verschiebung der Interferenzstreifen unter der Annahme $\frac{n-1}{\sigma}$ = const. berechnet wurde.

Beobachter	Wasser	Schwefel-Kohlenstoff	Alkohol	Aether	Benzol
Volumenänderung für 1 Atmosphäre beobachtet $\mu . 10^6$.					
Quincke	46,14 (20°)	62,62 (20°)	101,4 (20°)	142,6 (20°)	66,7 (20[illegible]
Röntgen	46,2 (18°)	89,5 (18°)	111,4 (19,°3)	163,8 (8,°1)	91,7 (17,°[illegible]
Colladon u. Sturm [1])	49,5 (10°)		96,2 (11,°6)	150 (11,°4)	
Grassi [2])	46,1 (18°)		90,4 (13,°1)	140 (14°)	
Amaury u. Descamps [3])	45,7 (15°)	63,5 (14°)	91,1 (15°)	128 (14°)	
Cailletet [4])	45,1 (8°)	98,0 (8°)	67,6 (9°)	144 (10°)	
Amagat [5])		87,2 (15,°6)	101 (14°)	190 (25,°4)	
Pagliani u Palazzo [6])			104 (18,°1)		87,1 (15,°4[illegible]
G. de Metz [7])	47,7 (12,°6)				74,7 (14,°[illegible])
Volumenänderung für 1 Atmosphäre unter Annahme der Constanz der specifischen Brechung berechnet $\mu_a . 10^6$.					
Quincke	46,04 (20,°4)	64,88 (15°)	100,2 (20,°2)	144,88 (18°)	64—81 (16°)
Röntgen	45,7 (17,°9)	103,8 (18°)	116,5 (19,°3)	171,4 (8,°1)	99,4 (17,°9)
Mascart [8])	45,8 (15°)				

Eine Vergleichung dieser Zahlen zeigt, dass Hrn. **Röntgen**'s Resultate nicht bloss von den meinigen, sondern auch von denen anderer Beobachter verschieden sind, ja dass ein Theil der letzteren meinen Zahlen näher steht, als den von Hrn. **Röntgen** gefundenen.

Auffallend ist bei den Versuchen über Compressibilität der geringe Unterschied der Angaben für Wasser und der grosse Unterschied bei Aether und Benzol, bei welchen ich

1) **Calladon** und **Sturm**, Ann. d. chim. (2) **36.** p. 144. 1827.
2) **Grassi**, Ann. d. chim. (3) **31.** p. 477. 1851.
3) **Amaury** und **Descampo**, C. R. **68.** p. 1564. 1869.
4) **Cailletet**, C. R. **75.** p. 78. 1872.
5) **Amagat**, Ann. d. chim. (5) **11.** p. 535. 1877.
6) **Pagliani** und **Palazzo**, Beibl. **9.** p. 150. 1885.
7) **G. de Metz**, Journ. d. phys. (2) **10.** p. 429. 1891.
8) **Mascart**, C. R. **78.** p. 803. 1874.

auch ein von anderen Flüssigkeiten abweichendes Verhalten in der Verschiebung der Interferenzstreifen gefunden habe.

Ich bezweifle nicht, dass man mit einem grösseren Aufwand von Zeit und Mitteln, als mir zu Gebote standen, besonders in Räumen von constanter Temperatur mit festen Fundamenten, eine grössere Genauigkeit erreichen kann, als ich sie bei meinen Versuchen erreicht habe. Ich glaube aber, dass meine Versuche trotzdem Zutrauen verdienen und für die Constanz der specifischen Brechung einer durch hydrostatischen Druck comprimirten Flüssigkeit sprechen.

Weitere Untersuchungen müssen entscheiden, ob in der verschiedenen Geschwindigkeit der Compression oder in anderen Ursachen die Verschiedenheit der Resultate ihren Grund hat, die ich, Hr. Röntgen und andere Beobachter gefunden haben.

Heidelberg, den 8. October 1891.

XVI. *Ueber den Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte; von A. W. Reinold und A. W. Rücker.*

In einer interessanten Abhandlung, die Hr. Drude im Maihefte der Annalen unter dem Titel: „Ueber die Grösse der Wirkungssphäre der Molecularkräfte" (No. 5, 1891. p. 158) veröffentlicht hat, nimmt der Verfasser Bezug auf eine von uns publicirte Mittheilung über denselben Gegenstand. Da jedoch die von ihm angezogene Publication nur die *erste* bildet in einer Reihe von uns veröffentlichter Untersuchungen, die denselben Gegenstand betreffen, wie Drude's Arbeit, auf die er jedoch nicht hingewiesen hat, möge es uns gestattet sein in möglichster Kürze unsere Schlussfolgerungen darzulegen.

Nach den Angaben unserer ersten Abhandlung, auf die sich Hr. Drude bezieht, maassen wir den electrischen Widerstand von Seifenlamellen, die dünn genug waren, um die schwarze Farbe in der ersten Reihe der Newton'schen Farben zu zeigen und berechneten die Dicke der Lamellen *unter der Annahme, dass der specifische Widerstand derselben der gleiche sei, wie derjenige der massiven Flüssigkeitsmasse.* Wir fanden den Werth derselben unabhängig von der Ausdehnung der schwarzen Parthien der Lamelle und von der Dicke der damit in Berührung stehenden farbigen Parthien der Lamelle und zwar gleich $12 \, . \, 10^{-6}$ mm.[1])

Diese Mittheilung trug den Charakter einer vorläufigen, wie ausdrücklich hervorgehoben wurde.

Wir schritten hierauf zur Untersuchung des Einflusses, welchen geringe Veränderungen des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft auf die Beschaffenheit von Seifenlamellen ausüben, die mittelst der Plateau'schen Seifen-Glycerinlösung hergestellt waren, und wir bewiesen, dass jedenfalls bis zu einer Dicke von $374 \, . \, 10^{-6}$ mm abwärts der specifische Wider-

1) A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Proc. Roy. Soc. 1877. p. 334.

stand einer Seifenlamelle gleich sei dem Widerstande der massiven Flüssigkeitsmasse.[1])

Nachdem so die günstigsten Bedingungen für die Erhaltung der Lamellen unter constanten Verhältnissen festgelegt waren, wiederholten wir die electrischen Messungen an den schwarzen Parthien der Lamelle, diesmal jedoch unter Benutzung des Electrometers an Stelle des Galvanometers, sodass wir also Potentialdifferenzen statt Stromdifferenzen maassen.[2]) Die Resultate ergaben eine sehr genaue Uebereinstimmung mit den zuvor erhaltenen.

Wir wandten auch die optische Methode an. Zwei Röhren, die 50 oder 60 ebene Lamellen enthielten, wurden parallel zu einander aufgestellt und Lichtstrahlen hindurchgeschickt, welche Interferenzerscheinungen an dicken Platten hervorriefen. Die Lamellen wurden, ohne dass der Apparat gestört wurde, zum Platzen gebracht vermittelst Nähnadeln, die sich innerhalb der Röhren befanden und durch einen ausserhalb befindlichen Magneten in Bewegung gesetzt wurden. Zuerst wurden die Lamellen in dem ersten Rohre und dann in dem zweiten zerrissen und die Bewegung der Interferenzbanden vermittelst eines Jamin'schen Compensators gemessen. Aus diesen Daten konnte die Dicke der Lamellen abgeleitet werden.

Beistehende Tabelle giebt unsere Resultate wieder:

Flüssigkeiten	Methode	Anzahl der Versuche	Mittlere Dicke in Einheiten von 10^{-6} mm	Wahrscheinlicher Fehler einer Beobachtung
Glycerin-Seifen-Lösung. . .	Electrische	5	11,9	± 0,2
Glycerin-Seifen-Lösung. . .	Optische	7	10,7	± 0,6
Seifen-Lösung ohne Glycerin	Electrische	13	11,7	± 1,4
Seifen-Lösung ohne Glycerin	Optische	9	12,1	± 0,8

Hieraus geht hervor, dass wir uns wohl der Einwände bewusst waren, die man gegen die electrische Methode, die Dicke der schwarzen Parthien von Seifenlamellen zu messen, erheben könnte und welche auch Hr. Drude anführt[3]), und

1) A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Phil. Trans. Part. II. 1881. p. 447.
2) A. W. Reinold u. A. W. Rücker, Phil. Trans. Part. II. 1883. p. 645.
3) Drude, l. c. p. 169.

dass wir denselben schon vor acht Jahren begegneten, indem wir bewiesen, dass für die bemerkte Flüssigkeit die optische und electrische Methode zu übereinstimmenden Werthen führten.

Im Jahre 1886 veröffentlichten wir in den Philos. Transact. 177 Part. II 1886 p. 627 eine Abhandlung unter dem Titel: „Ueber die Beziehung zwischen der Dicke und der Oberflächenspannung von Flüssigkeitslamellen.“ Nachdem wir in erschöpfender Weise theoretisch die relative Empfindlichkeit unserer eigenen Methode und derjenigen Lüdtge's und Mensbrugghe's discutirt hatten, schlossen wir wie folgt (p. 678): „Wenn die schwarze Parthie einer Seifenlamelle in normaler Weise gebildet wird, indem sie sich langsam über die Oberfläche ausbreitet, kann keine von der Dicke der Lamelle abhängige Veränderung in der Oberflächenspannung nachgewiesen werden durch directen Vergleich der Tensionen von dicken und dünnen Lamellen und zwar gilt dies für die ganze Reihe von Werthen die zwischen 1350 und 12 Millionstel eines Millimeters liegen.“

Wir fügen hinzu: „Unsere Beobachtungen berechtigen uns zu der Behauptung, dass diese Schlussfolgerung sich stütze auf eine experimentelle Methode, bei welcher der Unterschied von einem halben Procente in dem Werthe für die Tension hätte entdeckt werden müssen, wenn ein solcher existirt hätte.“

Es ist dies dasselbe Resultat, mit derselben Grenze der Genauigkeit, welches Hr. Drude erreicht hat.[1])

Soweit freut es uns, Hrn. Drude's Resultate in genauer Uebereinstimmung zu finden mit den unsrigen, die wir vor ihm vermittelst anderer Methoden erlangt hatten.

Wir gelangen nun zu zwei Punkten, über die zwischen uns eine Meinungsverschiedenheit obwaltet.

Der Werth für die Dicke des schwarzen Theiles der Lamelle wird von Hrn. Drude zu 17.10^{-6} angegeben, während wir 12.10^{-6} finden. Hierzu wollen wir nur bemerken, dass wir eine fernere Mittheilung, reif für die Publikation, beinahe fertig gestellt haben, in welcher, wie

1) Drude, l. c. p. 163.

wir glauben, eine ausreichende Erklärung für diese Differenz gegeben werden wird.

Ernster zu nehmen ist Drude's Ansicht, dass die Dicke des schwarzen Theiles einer Lamelle gleich sei dem doppelten Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte. Wir glauben, dass ein erdrückender Beweis dafür vorliegt, dass der Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte bedeutend grösser ist als die Dicke der schwarzen Parthie einer Lamelle.

Nur unter Zugrundelegung dieser Ansicht kann die Thatsache eine Erklärung finden, dass, während eine dicke Lamelle allmählich von Punkt zu Punkt ihre Dicke verändert, an dem Rande der schwarzen Parthie der Lamelle stets eine plötzliche Discontinuität statt hat.

Dieser Gegenstand ist von dem einen von uns ausführlich in einem vor der Chemical Society zu London gehaltenen Vortrage erörtert worden.[1])

Wir haben nachgewiesen[2]), dass beim Hindurchleiten eines electrischen Stromes durch eine cylindrische Seifenlamelle, deren oberer Theil schwarz ist, der Strom Substanz mit sich fortzutragen scheint. Die Discontinuität am Rande der schwarzen Parthie verschwindet, und die Farben gehen unter allmähligem Hindurchgange durch Grau in Schwarz über. Sobald jedoch der Stromschluss unterbrochen wird, stellt sich der frühere Zustand wieder ein, das Grau verschwindet und das Schwarz wird wieder von einem scharf umgrenzten Rande umgeben. Diese Veränderung greift Platz innerhalb 10—16 Secunden. Somit haben wir eine Abstufung von unbeständigen Dickenwerthen, die nicht bestehen könnten, wenn die Lamelle der Wirkung ihrer eigenen Molecularkräfte überlassen wäre. Sowohl Sir William Thomson als wir selbst gelangten, unabhängig von einander, zu der Schlussfolgerung, dass diese Reihe unbeständiger Dickenwerthe dadurch hervorgerufen würde, dass, während die La-

---

1) Rücker, „On the Range of Molecular Forces." Transactions Chem. Soc. Vol. LIII. März 1888. pp. 222—262.

2) Reinold u. Rücker, Phil. Mag. Vol. 19. p. 94. 1885.

melle dünner wird, die Oberflächenspannung erst abnimmt und dann wieder wächst.[1])

Was nun die Ursachen einer solchen abwechselnden Ab- und Zunahme der Oberflächenspannung anlangt, so können wir uns immer nur noch zurückhaltend äussern. Es ist jedoch bemerkenswerth, das Maxwell[2]) auseinandergesetzt hat, dass solch' eine Wirkung eintreten würde, wenn die zwischen den Molecülen wirkenden Kräfte je nach den verschiedenen Entfernungen ersterer von einander bald anziehende bald abstossende sind.

Die Möglichkeit Variationen in dem Gesetze der Molecularkräfte zu entdecken, ist ebenfalls kürzlich vom Lord Rayleigh betont worden, welcher die Aufmerksamkeit seiner Leser auf die Beziehungen zwischen diesem Gegenstande und der schwarzen Parthie von Seifenlamellen richtet, wie sie von den Professoren Reinold und Rücker erforscht wurden.[3])

Doch welcher Ansicht man sich auch hinneigen möge über die wahrscheinlichste Ursache der Erscheinung, darüber kann kein Zweifel herrschen, dass die Dicke der schwarzen Parthie einer Seifenlamelle die untere Grenze einer Reihe von unbeständigen Dickenwerthen bildet. Die obere Grenze zu bestimmen ist schwieriger, da die Farbe, von welcher die schwarze Partie der Lamelle umrahmt wird, veränderlich ist, und wahrscheinlich zum grossen Theile durch Zufall bestimmt wird. So viel kann man jedoch mit Gewissheit sagen, dass, wenn die Lamelle in normaler Weise dünner wird, die Discontinuität in der Dicke nie innerhalb der grauen Region eintritt. Die der schwarzen Partie zunächst liegende Farbe kann in die zweite oder in höhere Regionen steigen; sie kann nie unter ein volles Weiss der ersten Reihe sinken. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Abnahme der Oberflächenspannung bei einer Dicke beginnt,

1) Reinold u. Rücker, Philos. Trans. Vol. 177. Part. II. 1886. p. 680—682 und Nachschrift Proceedings of the Royal Institution 1886. — Sir W. Thomson's Vorlesung: „On Capillarity."

2) Maxwell, Artikel: „Capillary Action". Encyclopoedia Britannica. 9. Ausgabe.

3) Rayleigh, Phil. Mag. XXX. 1890. p. 475.

die geringer ist als diejenige, welche der Mitte des Weiss entspricht und grösser als diejenige, welche correspondirt mit dem Anfange des Schwarz oder schwach Blau, welches es umgibt. Nach Newton betragen diese Werthe für die Dicke 96.10^{-6} mm resp. 45.10^{-6} mm; und es kann nur geringem Zweifel unterliegen, dass zwischen diesen beiden Werthen die Oberflächenspannung einer Lamelle abzunehmen beginnt.

Die gewöhnliche Ansicht würde demnach sein, dass der Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte kleiner ist als 48 und grösser als 23 Millionstel eines Millimeters.

Diese Schlussfolgerung unterliegt einem Zweifel. Maxwell[1]) hat nachgewiesen, dass, wenn wir die Dichtigkeitsänderung an der Oberfläche vernachlässigen, die Oberflächenspannung unverändert bleiben wird, da eine Lamelle dünner wird, bis die Dicke dem Radius der Wirkungssphäre gleich wird. Gemäss dieser Theorie ist der grösstmöglichste Werth für den Radius der Wirkungssphäre 96.10^{-6} mm, während nach der gemeiniglich angenommenen Ansicht der kleinste mögliche Werth 23.10^{-6} mm ist; und zwischen diesen Grenzen liegt der wahre Werth.

Es ist eine höchst befriedigende Thatsache, dass die von Beobachtungen an Seifenlamellen hergeleiteten Werthe in genauer Uebereinstimmung stehen mit den von Quincke experimentell gefundenen[2]), welche zwischen 80.10^{-6} und 43.10^{-6} mm liegen.

Diese sehr kurze Darlegung unserer eigenen Untersuchungen mag vielleicht dazu dienen, die Aufmerksamkeit auf eine Ansicht zu richten, welche den oberen Werth für den Radius der Wirkungssphäre der Molecularkräfte, wie ihn Quincke erhalten hat, in Einklang bringt mit den kleinen Werthen für die Dicke der schwarzen Partie der Seifenlamellen, welche Drude und wir selbst erhalten haben.

---

1) Maxwell, Artikel: „Capillary Action". Encyclopoedia Britannica. Editio IX.

2) Quincke, Pogg. Ann. 137. p. 402. 1869.

XVII. *Bemerkung zum elementaren Beweise des Green'schen Satzes; von P. Molenbroek.*

In diesen Annalen[1]) wurde von mir gezeigt, wie der Green'sche Satz, oder vielmehr eine specielle Form desselben, auch ohne die Zuhülfenahme der Differentialrechnung hergeleitet werden kann. Ich erlaube mir jetzt noch zu bemerken, dass auch die allgemeine Form jenes Satzes welche man gewöhnlich durch die Gleichung:

$$(1)\quad \begin{cases} \int\left(\frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial x}+\frac{\partial U}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial y}+\frac{\partial U}{\partial z}\frac{\partial V}{\partial z}\right)d\tau = -\int V\frac{\partial U}{\partial n}dS \\ \qquad -\int V\varDelta U d\tau \end{cases}$$

ausgesprochen findet, mit geringer Abänderung des l. c. geführten Beweises erhalten werden kann.

Zu diesem Zwecke seien zwei getrennte Systeme mit den Raumdichten ϱ und ϱ' bezw. in Betracht gezogen. Die Potentiale, in einem Punkte von den beiden Systemen herrührend, seien U und V, die Kräfte K und K' bezw. Die letzteren Grössen mögen einen Winkel (KK') einschliessen. Wenn man die dem Potential U zugehörigen Kraftlinien gezogen denkt und auf einer derselben zwei einander benachbarte Punkte P, Q wählt, so gilt die Gleichung:

$$(2)\qquad V_Q - V_P = -K'_P . PQ \cos(K_P K'_P),$$

wo die Indices mit derselben Bedeutung wie in dem citirten Beweise angewandt sind.

Denkt man den von der in Betracht gezogenen Oberfläche eingeschlossenen Raum durch die zum Potential U gehörigen Kraftlinien in Theile zerlegt, nennt wieder ω den senkrechten Schnitt, $d\tau$ das Volumenelement einer solchen Röhre, so erhält man, indem die Gleichung (2) mit $K_P\omega_P$ multiplicirt wird:

$$-K_P K'_P \cos(K_P K'_P)\, d\tau_P = (V_Q - V_P)\, K_P\omega_P,$$

---

1) P. Molenbroek, Wied. Ann. 40. p. 157. 1890.

eine Relation, welche in jedem Punktepaare einer Kraftlinie stattfindet.

Das Gleichungssystem (1) des citirten Beweises geht nun über in das nachstehende:

$$
\begin{aligned}
-K_i K_i' \cos(K_i K_i') d\tau_i &= (V_A - V_i) K_i \omega_i \\
-K_A K_A' \cos(K_A K_A') d\tau_A &= (V_B - V_A) K_A \omega_A \\
-K_B K_B' \cos(K_B K_B') d\tau_B &= (V_C - V_B) K_B \omega_B \\
&\cdots\cdots\cdots \\
-K_Z K_Z' \cos(K_Z K_Z') d\tau_Z &= (V_U - V_Z) K_Z \omega_Z.
\end{aligned}
$$

Das Weitere erfolgt genau wie bei dem früheren Beweise.

Schliesslich gelangt man sodann zur nachstehenden Gleichung:

$$\Sigma K K' \cos(K K') d\tau = - S . V K_n d O + 4\pi \Sigma V \varrho d\tau$$

in Uebereinstimmung mit (1).

Amersfort, den 2. August 1891.

XVIII. *Eine einfache Polbestimmung der Influenzmaschine; von G. Leonhardt.*

Zu den verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Pole einer Influenzmaschine gestatte ich mir eine neue hinzuzufügen, welche ausserdem den Vorzug besitzt, dass sie auch in den Fällen anwendbar ist, in denen die Methode des Hrn. Mund[1]) den Beobachter im Stich lässt. Es fehlt nämlich, wie Hr. Mund angibt, zwischen Spitzen die positive Leuchtstrecke ebenso wie bei nicht metallischen Electroden; die von mir angewandte Polbestimmung hingegen ist von Gestalt und Natur der Electroden selbst völlig unabhängig.

Aus dem Saugkamme der Influenzmaschine, welcher der negativen Belegung gegenübersteht und daher auch nach dem negativen Pole hinführt, strömt bekanntlich positive Electricität aus, aus dem anderen Saugkamme negative. Nähert man nun, während die Maschine im Gange ist, den Finger einer Hand der vorderen drehbaren Scheibe etwas über- oder unterhalb des Saugkammes, immer auf der Seite, auf welcher der Ausschnitt der festen Scheibe gelegen ist, so strömt entweder positive oder negative Electricität in den Finger ein, je nachdem derselbe auf der Seite des negativen oder positiven Pols genähert wird. Dieses Einströmen macht sich aber durch ein verschiedenartiges Geräusch bemerkbar. Während das Einströmen der positiven Electricität unter einem knisternden Geräusch vor sich geht, ist das Einströmen der negativen mit einem zischenden oder sausenden Geräusche verbunden. Beide sind deutlich hörbar, und besonders das knisternde Einströmen der positiven Electricität ist selbst auf weitere Entfernung hin noch deutlich wahrzunehmen. Hört man daher bei dem Nähern des Fingers ein knisterndes Geräusch, so zeigt dies einströmende positive Electricität und daher einen negativen

1) Mund, Wied. Ann. 31. p. 138. 1887.

Pol **an**, während ein zischendes Geräusch auf Einströmen von **negativer** Electricität und daher auf einen positiven Pol **hinweist**.

Im dunklen Zimmer wird übrigens diese Bestimmung **noch** einfacher, weil man dann die aus den Saugkämmen **ausströmende** positive oder negative Electricität ohne weiteres erkennen kann.

Dessau, im December 1891.

Berichtigungen.

Bd. XLIII. (O. E. Meyer.)

p. 5 Z. 5 v. u. In der ersten Formel für $Q(qr)$ sind die Grenzen des Integrals 1 und ∞ zu streichen.

Bd. XLIII. (K. Mützel.)

p. 17 Z. 5 v. o. l. „Deckscheibe“ statt „Deckschraube“.

Bd. XLIII. (F. Paschen.)

p. 591 in der Tabelle Columne 4 und 5 Z. 2 v. u.

	L | Zn ←	Hg | L | Cd ←
statt	$<0{,}873$	$<0{,}609$
lies	$<0{,}609$	$<0{,}973$

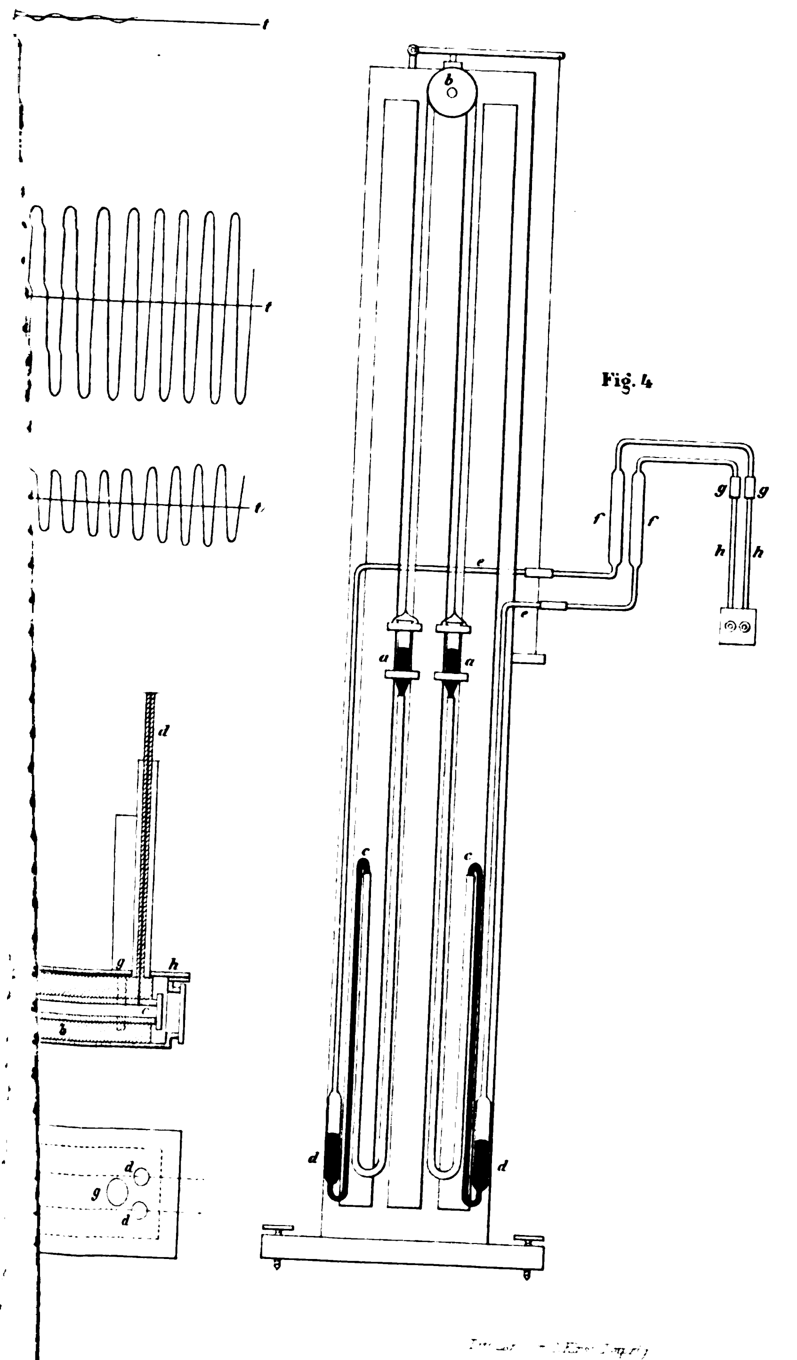
Bd. XLIV. (R. Wachsmuth.)

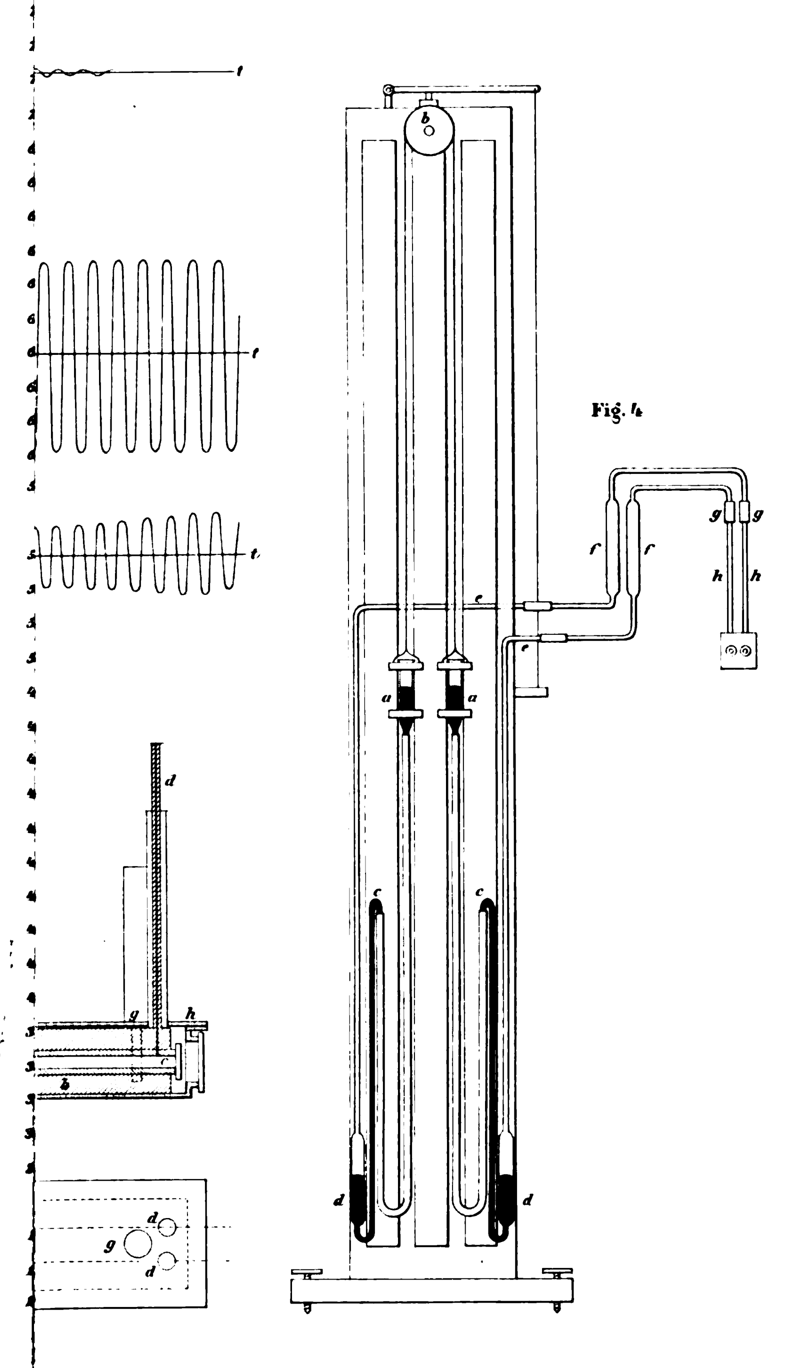
p. 377 Z. 17 v. u. streiche „parallelepipedisch“.
Z. 16 v. u. hinter „lange“ schreibe „parallelepipedische“.
Z. 3—1 v. u. streiche von „derselben“ an ganz und schreibe: „demselben 2 cm langen Rohr gebracht, das“ durch parallele . . .

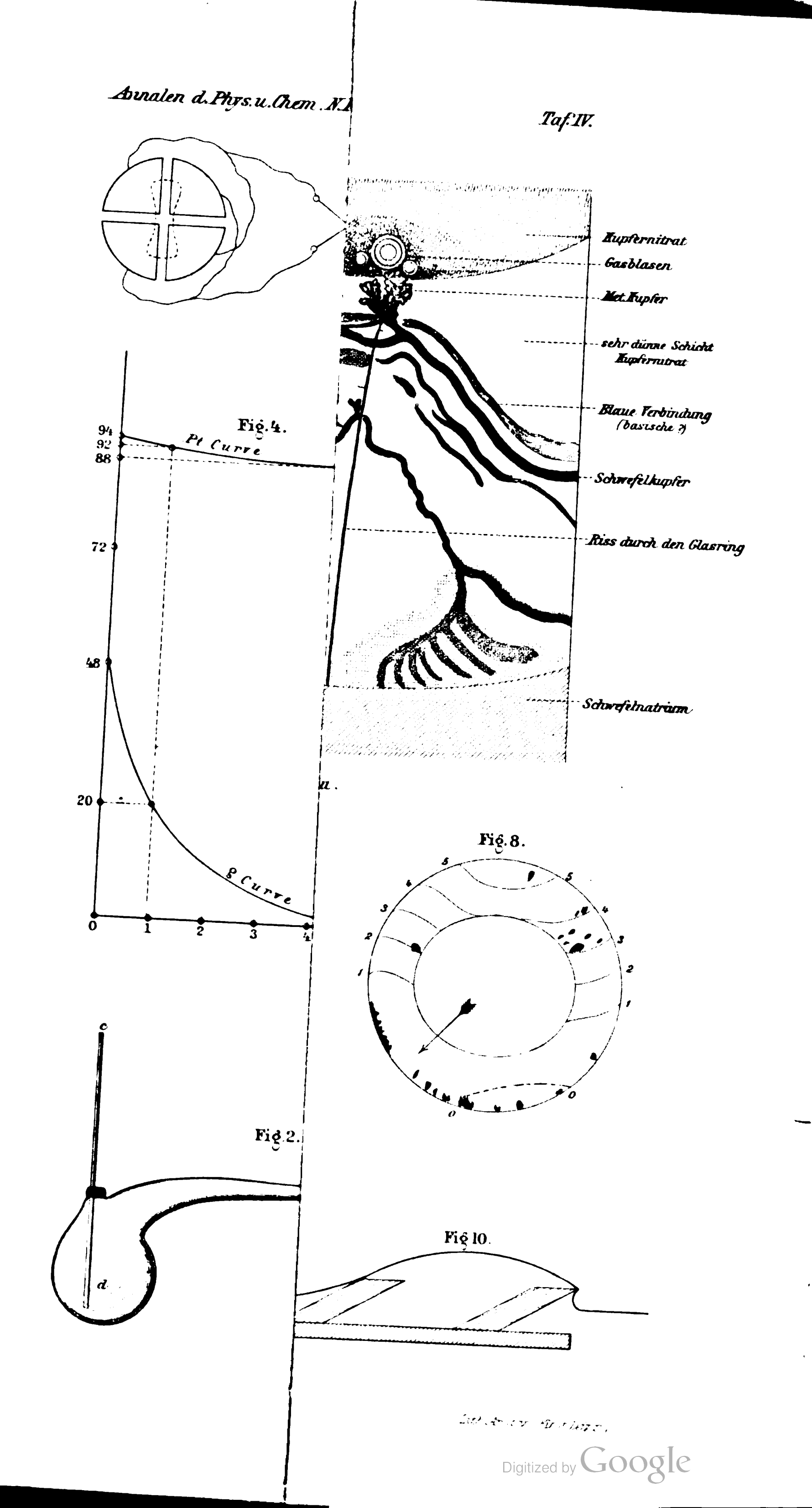
p. 378 Z. 1 v. o. vor „leicht“ schreibe „am Rande“.
Z. 2 v. o. statt „waren“ schreibe „war“.
Z. 16 v. o. hinter „Weg“ schreibe „des Lichtstrahls“.

p. 379 Z. 6 v. u. streiche „auch“.
Z. 5 v. u. streiche „in“.
Z. 4 v. u. statt „denselben“ schreibe „desselben auch“.

Namenregister zum Jahrgang 1891.


t
t
t
d
g
h
c
b
d
g
d
b
Fig. 4
f
f
g
g
h
h
e
e
a
a
c
c
d
d


Fig. 4
b
a
a
c
c
d
d
e
e
f
f
g
g
h
h
d
g
h
b
d
g
d
t
t
t


Kupfernitrat
Gasblasen
Met. Kupfer
sehr dünne Schicht Kupfernitrat
Blaue Verbindung (basische ?)
Schwefelkupfer
Riss durch den Glasring
Schwefelnatrium
Fig. 4.
Pt Curve
g Curve
94
92
88
72
48
20
0
1
2
3
4
Fig. 8.
Fig. 2.
c
d
Fig. 10.

400

300

200

100

ınd A.R


D1

Verlag von J. ENGELHORN in Stuttgart.

PROSPEKT.

Vom Januar 1892 an erscheint in monatlichen Heften:

Physikalische Revue

herausgegeben von

L. Graetz.

Preis vierteljährlich Mk. 8.—

Die neue physikalische Zeitschrift, die wir hiermit ankündigen, hat sich die Aufgabe gestellt, eine Ergänzung zu dem langbewährten physikalischen Hauptjournal Deutschlands, den Annalen der Physik und Chemie, zu bieten.

Sie will nämlich die gesamten physikalischen Untersuchungen des Auslandes, soweit sie von Wert und Bedeutung sind, dem deutschen Leserkreis vollinhaltlich und möglichst rasch in deutschen Uebersetzungen zugänglich machen.

Eine solche Zeitschrift entspricht, wie wir glauben, einem Bedürfnis, welches sich allen, die an physikalischen Untersuchungen Interesse haben, fühlbar macht. Da im Aus-

land, hauptsächlich in England, Frankreich, Amerika, Italien, den Niederlanden, der Schweiz, Schweden und Russland, ebenso intensiv im Gebiete der Physik gearbeitet wird, wie in Deutschland, die einschlägigen Untersuchungen aber in den allerverschiedensten Journalen erscheinen, so lag bisher für jeden, welcher die physikalische Litteratur gründlich und vollständig verfolgen wollte, die Notwendigkeit vor, eine sehr große Anzahl von Zeitschriften zu halten und zu lesen. Abgesehen davon, daß in diesen meist auch nichtphysikalische Arbeiten enthalten sind, wodurch nur ein Teil ihres Inhalts den Fachgenossen wertvoll ist, sind im allgemeinen diese Zeitschriften nur in Universitätsstädten und auch da nicht allgemein und bequem zugänglich. Viele wertvolle fremde Arbeiten sind thatsächlich, wegen der schweren Zugänglichkeit ihres Publikationsjournals, lange Jahre fast unbekannt geblieben, wofür als hervorragendes Beispiel aus den letzten Jahren die wichtige große Arbeit von Gibbs über Thermodynamik gelten kann, deren Publikationsjournal, die „Transactions of the Connecticut Academy“, nur in wenigen Exemplaren in Deutschland zu finden ist.

Bloße Referate über den Inhalt der fremden Arbeiten geben erfahrungsgemäß selten ein genügendes Bild von dem Wert derselben. Bei jedem gründlichen Studium muß man doch stets auf die vollständigen Arbeiten selbst zurückgehen. Außerdem wird in den referierenden Blättern, bei welchen Vollständigkeit eine Hauptaufgabe ist, das Wertvolle durch die übergroße Zahl des Minderwertigen gewöhnlich erdrückt.

Daher glauben wir, daß die neue Zeitschrift, indem sie nur die Arbeiten von Bedeutung, diese aber vollständig sammelt und vollinhaltlich dem deutschen Publikum zugänglich macht, eine fühlbare Lücke ausfüllen wird.

In Bezug auf den Inhalt der „Physikalischen Revue“ ist prinzipiell eine Beschränkung auf die reine Physik in Aussicht genommen. Es sollen also im allgemeinen weder Arbeiten aus dem Gebiet der physikalischen Chemie, noch aus dem der Krystallographie, der Meteorologie, der Technik aufgenommen werden, da für diese eigene Zeitschriften vorhanden sind, vielmehr soll die Revue ebenso ein vollständiges Bild der reinen Physik, wie sie im Ausland gefördert wird, geben, wie es die Annalen für die deutschen Arbeiten thun. Dabei wird in dem ersten Jahrgang der Zeit nach in einzelnen Fällen etwas weiter zurückgegriffen werden, um die hauptsächlichsten Arbeiten, welche den Umschwung unserer Auffassungen der elektrischen Erscheinungen anregten und förderten, in der Zeitschrift zu vereinigen und um auch in anderen Gebieten diejenigen früheren Arbeiten zu sammeln, welche die direkte Grundlage für neue Untersuchungen bilden.

Während so die Physik des Auslandes den Hauptinhalt der Zeitschrift bilden soll, werden auch hervorragende deutsche Originalarbeiten gern in unserer Zeitschrift Aufnahme und rasche Publikation finden.

Das erste Heft, welches des Setzerstrikes wegen erst im Laufe des Januar ausgegeben werden wird, wird folgenden Inhalt haben:

I. Cailletet und Colardeau „Ueber den Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes“.

II. Cailletet und Colardeau „Untersuchungen über die Spannung des gesättigten Wasserdampfs bis zum kritischen Punkt und über die Bestimmung dieses kritischen Punkts“.

III. Amagat „Neues Isothermennetz der Kohlensäure“.

IV. Mascart „Ueber die farbigen Ringe“.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Schon jetzt, bei Abschluss des 15. Bandes, erlaube ich mir darauf hinzuweisen, dass nächstes Frühjahr von den

Beiblättern zu den Annalen der Physik und Chemie

herausgegeben von **G.** und **E. Wiedemann**

ein vollständiges Namenregister zu Band I—XV

erscheinen wird.

Durch dieses Register wird die Uebersicht über die gesamte physikalische in- und ausländische Literatur der letzten 15 Jahre (ausserhalb der Annalen) wesentlich erleichtert. Es vereinigt über 20,000 Referate und eine noch grössere Zahl Literatur-Nachweise unter den Namen der Autoren und stellt, zusammen mit dem bereits erschienenen Namenregister zu den gleichen Jahrgängen der Annalen, die ganze Physik dieser Jahre dar.

Die Herstellung des Beiblätter-Registers erfolgt durch **neue Aufnahme aller einzelnen Artikel;** hierdurch wird es möglich, die in den Jahresregistern infolge ungleichmässiger Signaturen, Schreib- und Druckfehlern entstandenen Ungleichheiten und Unrichtigkeiten zu beseitigen, während zugleich alle Sorgfalt aufgewendet wird, das Einschleichen neuer Fehler möglichst zu vermeiden.

Umfang und Preis des neuen Registers wird kurz vor Beendigung des Druckes bekannt gegeben.

Bei dieser Gelegenheit sei wiederholt auf die Bedeutung der

Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie

hingewiesen.

Die Beiblätter enthalten bekanntlich (jährlich 1300—1600) von Fachgelehrten bearbeitete und von den Verfassern genehmigte, also **autorisierte** Berichte über die gesamten im laufenden Jahr

erschienenen Abhandlungen des In- und Auslandes aus dem Gebiete der Physik, ferner monatliche Inhaltsangaben aller physikalischen Zeitschriften, Academie-Publicationen und sonstiger schwer zugänglichen Arbeiten. Auch das aus den verwandten Wissenschaften den Physiker Interessierende ist durch kurze Referate erwähnt, während die Titel der in den „Annalen“ veröffentlichten Arbeiten zur Herstellung einer vollständigen physikalischen Bibliographie in das Inhaltsverzeichnis aufgenommen sind.

Die Annalen und Beiblätter zusammen genügen somit vollkommen, um die physikalische Forschung aller Culturvölker im Einzelnen zu verfolgen; nur für specielle Fälle, wo Quellenstudien erforderlich sind, werden die Originalarbeiten — die dann ebenso wenig durch eine Uebersetzung wie durch ein Referat vertreten werden können — unentbehrlich bleiben und müssen in den Bibliotheken aufgesucht werden. — Die vorherige Consultirung der Beiblätter wird aber auch in diesen Fällen viel Mühe und Zeit ersparen.

Die Beiblätter sind also nicht nur für Physiker, sondern für jede Bibliothek ein ausserordentlich wichtiges bibliographisches Hilfsmittel, für denjenigen aber, dem die wissenschaftlichen Zeitschriften nicht immer zur Hand sind, geradezu unentbehrlich.

Abonnements auf den Jahrgang von 12 Heften zu 20 M. nimmt jede Buchhandlung und die Post entgegen.

Probehefte stehen auf Wunsch zur Verfügung.

Die Bände 1—15 sind noch zu haben. Ladenpreis 232 M.

Hochachtungsvoll

Leipzig.

Johann Ambrosius Barth.

Leipzig, Metzger & Wittig.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

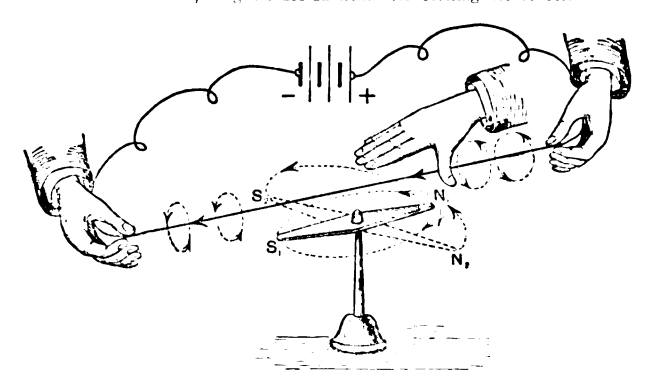


Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Elemente
des
Magnetismus und der Elektrizität.
Insbesondere
für angehende Elektrotechniker.

Von

Andr. Jamieson,
Professor der Ingenieurwissenschaften am technischen Colleg von Glasgow und Westschottland, Mitglied des Instituts der Civilingenieure etc.



Uebersetzt und mit Zusätzen versehen
von

Dr. J. Kollert,
Lehrer an den technischen Staatslehranstalten in Chemnitz.

Mit 330 in den Text gedruckten Figuren und 1 Tafel.
Preis 8 M. 40 Pf.

Das vorliegende Buch, eine Übersetzung und Erweiterung des Elementary Manual of Magnetism and Electricity von Prof. Jamieson in Glasgow, ist seiner ganzen Anlage nach für den angehenden

Elektrotechniker bestimmt und soll zur Einführung in die theoretische Elektrotechnik dienen. Demgemäss ist das ursprüngliche englische Werk zwar vollkommen elementar gehalten, behandelt aber trotzdem das für den Elektrotechniker besonders Wichtige und Wissenswerthe ziemlich eingehend. So ist dem ersten Theil, dem Magnetismus, überall die Faraday'sche Kraftlinienanschauung zu Grunde gelegt worden. Auf den Magnetismus folgt als zweiter Theil zunächst der Elektromagnetismus, d. h. die Lehre von den magnetischen Wirkungen der elektrischen Ströme, wobei ebenfalls durchgehends die Kraftlinienanschauung benutzt wird. Diese Anordnung hat den Vortheil, dass schon am Anfang die wichtigsten Messinstrumente für Stromstärke und Spannung beschrieben und erklärt werden können. Hierauf folgt die Lehre von den Induktionsströmen und endlich die Elektrochemie und die Lehre von den galvanischen Elementen. Als dritter und letzter Theil schliesst sich die Elektrostatik an, in welcher indessen von einer Verwendung der Faraday'schen Kraftlinienanschauung abgesehen worden ist.

Diesen Inhalt des englischen Werkes hat der Übersetzer durch zahlreiche, durch ein vorgesetztes * kenntlich gemachte Zusätze in theoretischer Beziehung ergänzt und erweitert, in welchen in möglichst elementarer Weise die Theorie der absoluten magnetischen und elektrischen Messungen und Messinstrumente entwickelt wird, wobei indessen spezielle elektrotechnische Messungen und Instrumente nicht berücksichtigt werden, um der eigentlichen theoretischen Elektrotechnik nicht vorzugreifen. Diese Zusätze sind zwar den übrigen Theilen organisch angegliedert, aber doch so gehalten, dass sie zunächst überschlagen und erst nach vollständiger Erledigung des ganz elementaren Textes des ursprünglichen englischen Werkes nachgeholt werden können.

Zahlreiche, den einzelnen Abschnitten angereihte Fragen dürften Manchem, der das Buch zur Repetition benutzt, willkommen sein. Vielleicht ist dies auch der Fall mit den Anweisungen über die Anfertigung einfacher Apparate, welche sich am Schluss jedes Theiles finden.

Druck von J. B. Hirschfeld in Leipzig.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

1891. № 12.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE

BAND XLIV. HEFT 4.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT ACHTZIGSTEN BANDES
VIERTES HEFT.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

MIT ZWEI TAFELN.



LEIPZIG, 1891.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Geschlossen am 15. November 1891.

Inhalt.

Mit 4 Beilagen von J. Engelhorn in Stuttgart, Johann Ambrosius Barth, der Dürrschen Buchhandlung und Quandt & Händel in Leipzig.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.





